

Erdman



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes & viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Seite

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ergebnisse einiger die elektrischen Organe von Torpedo und das Schwanzorgan von Raja betreffender chemischer Untersuchungen.

Von

Max Schultze.

(Aus d. 5. Bd. der Abhandl. der naturf. Gesellsch. in Halle. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die elektrischen Organe lebender Zitterrochen reagiren deutlich sauer. Trocknes blaues Lakmuspapier, auf eine frische Schnittfläche der Organe gedrückt, färbt sich ausnahmslos roth. Die Farbenveränderung tritt auch beim Auflegen ausgeschnittener Stückchen ein und zeigt sich ebenfalls bei Organen bereits abgestorbener Fische, denen durch Reizung des elektrischen Lappens des Hirns kein elektrischer Schlag mehr entlockt werden kann. Drückt man Stücke des sehr saftigen Organes zwischen den Fingern oder in einem Leinwandsäckchen aus, so giebt die abtropfende Flüssigkeit dieselbe Reaction. Diese Flüssigkeit in einem Uhrgläschen gesammelt gerinnt wenigstens innerhalb der ersten Stunden nicht. Auch zeigten die elektrischen Organe unverletzter Fische zu einer Zeit, wo die Muskeln in Todtenstarre lagen, so viel ich beobachten konnte, keine Veränderung im Vergleich mit den Organen lebender Thiere.

Wäscht man klein geschnittene frische elektrische Organe mit destillirtem Wasser aus, so erhält man eine fast

farblose, von wenig beigemischtem Blute kaum röthlich gefärbte, trübe, stark schäumende, dickliche, doch nicht fadenziehende Flüssigkeit von deutlich saurer Reaction. Dieselbe trübt sich beim Kochen ein wenig mehr und filtrirt sich sehr schwer ihrer annähernd schleimigen Beschaffenheit wegen. Essigsäure zu dem frischen kalten Extract gesetzt bringt einen sehr starken, im Ueberschuss der Säure nicht löslichen Niederschlag hervor. Derselbe hat beim ersten Entstehen zum Theil etwas Fadiges, sammelt sich dann aber zu einer kleinflockigen, nach und nach stark zusammensinkenden Masse an, über welcher die Flüssigkeit vollkommen klar stehen bleibt. Er löst sich leicht in dünner, *nicht* in concentrirter Kalilauge und wird aus der Lösung durch Essigsäure von Neuem ausgeschieden. In Salzsäure gelöst wird er durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt. Der Niederschlag deutet sonach auf einen sehr ansehnlichen Gehalt der elektrischen Organe an Schleim, wie solcher in den grossen Mengen gallertigen Bindegewebes (Schleimgewebes) zu vermuthen war. Die gesäuerte, von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Kochen oder bei Zusatz von Kaliumeisencyanür nur wenig, enthält also nur *Spuren von Eiweiss*, dagegen bringt Gerbsäure noch einen ansehnlichen in der Wärme sich zusammenballenden Niederschlag hervor. Setzt man Gerbsäure zu dem frischen Extract, so fällt dieselbe ausser dem eben bezeichneten nicht näher zu bestimmenden Körper gleichzeitig allen Schleim aus, und dürfte diese Substanz die passendste sein, schnell die leicht zersetzbaren organischen Stoffe aus dem Extract zu entfernen. Die von dem durch Gerbsäure entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, im Wasserbade stark eingeengt, hält sich Wochen und Monate ohne zu faulen oder ihren Geruch zu verändern. Ich bereitete mir eine solche aus dem wässrigen Extract der elektrischen Organe von 5 mittelgrossen Zitterrochen. Die Organe wurden sorgfältig von der Haut und etwa anhängenden muskulösen Elementen gereinigt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, dann mit der Scheere möglichst klein geschnitten und in einzelnen Portionen unter wiederholtem Auspressen in

einem Leinwandbeutel möglichst vollständig mit Wasser ausgezogen. Nach dem Fällen mit Essigsäure und dann mit Gerbsäure wurde die ansehnliche Quantität wässriger Flüssigkeit im Wasserbade bis zu dem Volum von etwa 2 Unzen Wasser eingedampft, heiss filtrirt und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt bis zur weiteren Untersuchung, welche ich nach Verlauf einiger Wochen im Laboratorium des Herrn Prof. Heintz, der mich mit Rath und That freundlichst unterstützte, vornahm.

Die bräunliche Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen fischigen Geruch, den sie schon beim Abdampfen zeigte, unverändert behalten hatte, war getrübt durch einen nicht sehr bedeutenden, theils feinkörnig amorphen, theils krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt wurde und sich als fast ausschliesslich aus *phosphorsaurem Kalk* bestehend herausstellte. Magnesia wurde nicht aufgefunden, ebensowenig Harnsäure und Hypoxanthin. Um aus dem Filtrate die in demselben enthaltene überschüssige Gerbsäure zu entfernen wurde mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die jetzt ganz farblos gewordene Flüssigkeit, zur Syrupconsistenz im Wasserbade eingedampft, setzte eine ansehnliche Menge farbloser oktaëdrischer Krystalle ab, die durch Behandeln des Syrups mit heissem Alkohol abgeschieden wurden und sich als Kochsalzkrystalle erwiesen. Mit ihnen blieb jedoch auch ein Theil des Syrups ungelöst zurück. Um denselben löslich zu machen, vorzugsweise aber um in demselben oder zwischen den oktaëdrischen Krystallen etwa enthaltenes Kreatin in Kreatinin umzuwandeln, wurde der ganze Rückstand mit wenig concentrirter Salzsäure übergossen und im Wasserbade so lange behandelt, bis alle Salzsäure wieder verjagt war. Auf Zusatz von Alkohol blieben die Krystalle ganz rein zurück, der vorher in Alkohol unlösliche Syrup war löslich geworden. Die Krystalle zeigen sich als fast *reines Kochsalz*, sie werden beim Glühen kaum geschwärzt. Von *Kali* ist *keine Spur* vorhanden, *Schwefelsäure* nur in *äusserst geringer Menge.*

Die von dem Kochsalz abfiltrirte alkoholische Lösung des mit Salzsäure behandelten Syrups hat nach 24stündigem Sieden eine geringe Menge von Krystallen abgesetzt, die am Boden und den Wänden des Gefässes dünn gesäet ansitzen. Es sind in Wasser lösliche, rhombische, ziemlich dicke Täfelchen, wahrscheinlich *Taurin.* Um sie wo möglich in grösserer Menge zu erhalten wurde im Wasserbade eingedampft, doch setzten sich nach längerem Stehen nur Kochsalzkrystalle in Würfelform ab, und musste auf eine nähere Untersuchung erst erwähnter Krystalle der geringen Menge derselben wegen verzichtet werden. Zusatz von alkoholischer Chlorzinklösung zu der übrigen wieder etwas verdünnten Flüssigkeit giebt eine starke milchige Trübung (im Ueberschusse von Chlorzink löslich!), aus der sich allmählich ein Syrup absetzt, der sich wieder später zum Theil in Drusen spiessiger Krystalle verwandelt. Nach 14tägigem Stehen untersucht, finden sich dieselben alle in Wasser leicht löslich — können also *kein Chlorzinkkreatinin* sein. Wir kommen auf die eigenthümliche Substanz später zurück.

Der alkoholische Auszug des eingedampften Wasserextractes wurde für sich von Neuem eingedampft. Hatte schon die oktaëdrische Form der früher gewonnenen Kochsalzkrystalle auf einen möglichen Gehalt von *Harnstoff* hingewiesen, so erhöhte sich die Wahrscheinlichkeit von dessen Anwesenheit, als die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft worden war. Eine Probe mit Salpetersäure und eine andere mit Oxalsäure erhoben denn auch zur Gewissheit, dass eine *sehr ansehnliche Menge Harnstoffs* in der Lösung enthalten war. Um denselben abzuscheiden wurde mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt, erhitzt, der nach längerem Stehen auskrystallisirte oxalsaure Harnstoff gesammelt, die Mutterlauge noch einmal zur Krystallisation gebracht und so die ganze Menge des Harnstoffs erhalten. Die Krystalle sind nach Behandlung der Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren vollkommen farblos, doch mit anderen Krystallen gemischt, die als oxalsaures Ammoniak erkannt wurden. Durch Zersetzung mit frisch bereitetem kohlensauren Kalk und etwas

Kalkmilch konnte der Harnstoff rein erhalten werden in einer Quantität von etwa 1½ Grm.

Die Flüssigkeit, aus welcher der oxalsaure Harnstoff erhalten wurde, wird nach Abscheidung der überschüssigen Oxalsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Krystalle scheiden sich auch nach längerem Stehen nicht ab. Beim Uebergiessen des Syrups mit heissem Alkohol bleibt ein Theil desselben ungelöst zurück. Um aus diesem letzteren etwa krystallisirbare Substanzen noch abzuscheiden, wurde derselbe in wenig Wasser gelöst und Alkohol zugesetzt bis zu beginnender Trübung. Nach längerem Stehen hatte sich ein bräunlicher Syrup aber Nichts von Krystallen abgeschieden. Auf eine weitere Untersuchung wurde bei der geringen Menge desselben verzichtet.

Die alkoholische Lösung, in welcher bei vorläufiger Prüfung Kreatinin und ein anderer durch Chlorzink fällbarer aber im Ueberschuss desselben wie in Wasser leicht löslicher Körper gefunden worden, wurde mit sehr wenig Chlorzinklösung bis zu beginnender milchiger Trübung versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich krystallinische Kugeln abgesetzt, welche schwer löslich in Wasser durch Abwaschen gereinigt und gesammelt wurden. Sie erwiesen sich bei genauer Untersuchung als Chlorzink-Kreatinin, aus welchem Kreatinin durch Digestion mit Bleioxydhydrat rein erhalten werden konnte. Neues Zusetzen von Chlorzink zu der Mutterlauge bringt wieder eine starke Trübung hervor, die sich aber nicht in Krystallen, sondern als Syrup absetzt, der in Wasser leicht löslich ist, beim Eindampfen aus der wässrigen Lösung noch einige schwer lösliche Krystallkugeln von Chlorzink-Kreatinin absetzt, und endlich unter stetem Umrühren des steifen Syrups zu einer kleinkrystallinischen Masse gesteht, welche bei Zusatz weniger Tropfen Wassers mit Hinterlassung noch einiger Chlorzink-Kreatininkugeln sich wieder auflöst. Abdampfen über Schwefelsäure hat denselben Erfolg, doch wird die Krystallmasse nicht hart, sondern bleibt, wie durch ein syrupiges Bindemittel zusammengehalten, breiig. Die in Wasser leicht löslichen kleinen Krystalle erinnern sehr an die Formen des milchsauren Zinkoxyds.

In der von dem Syrup abgegossenen alkoholischen Lösung bringt Zusatz von absolutem Alkohol eine starke Trübung hervor, die sich nach Verlauf von 24 Stunden in Form farbloser Krystalldrusen abgesetzt hat. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und von derselben Form wie die beim Eindampfen des Syrups erhaltenen. Neuer Zusatz von Alkohol nach vorgängigem Einengen der Lösung im Wasserbade bringt auch neue Niederschläge hervor, theils syrupig, theils krystallinisch, die alle nach dem Abspülen mit Alkohol gesammelt werden und sich in Wasser leicht löslich zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren und neuen Fällungen aus der wässrigen Lösung mittelst Alkohol werden noch einige Krystalle von Chlorzink-Kreatinin erhalten und gelingt es auch einigermaassen den Syrup von den anderen in Wasser leicht löslichen Krystallen zu trennen. Beide Substanzen enthalten Chlor und Zinkoxyd neben einer organischen Substanz.

Die Krystalle, welche, wie angeführt, an die des milchsauren Zinkoxyds erinnern, werden in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat digerirt. Da die zurückbleibende organische Substanz zwar kein Zink mehr, aber viel Kalk und Chlor enthält, so wird zunächst der Kalk mit Oxalsäure ausgefällt, Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt und nach neuem Ansäuern mittelst Oxalsäure und Filtriren nochmals mit Bleioxydhydrat digerirt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft. So gelingt es, den Kalk und das Chlor abzuscheiden, worauf denn nach dem Ausziehen mit Wasser und Eindampfen in dem zurückbleibenden Syrup Krystallisation nicht mehr eintritt. Der in wenig Wasser gelöste Syrup wird durch Zusatz von viel absolutem Alkohol nicht getrübt. Es setzen sich auch nach 24stündigem Stehen keine Krystalle ab. Dagegen zeigt sich jetzt ein ansehnlicher Gehalt an Bleioxyd, welches mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Die übrigbleibende organische Substanz stellt, zur Trockne verdampft, einen stark sauer reagirenden Syrup dar. Aus demselben nimmt Aether wiederholt in kleinen Portionen zugesetzt eine Säure auf, die nach dem Verdunsten des ersteren als eine farblose syrupige Flüssigkeit zurückbleibt

(Milchsäure?). Nach der Verbindung derselben mit Kalk wird im Wasserbade, dann über Schwefelsäure langsam eingedampft, um das Kalksalz zur Krystallisation zu bringen, was jedoch auch bei wiederholten Versuchen nicht gelingt; es bleibt eine steifsyrupige Masse zurück ohne Spur von Krystallen. Da die Menge derselben zu gering war, um noch andere Salze mit Vortheil darstellen zu können, musste die sonst wohl gerechtfertigte Annahme, dass wir es mit *Milchsäure* zu thun hatten, *unentschieden* bleiben.

Der Syrup ferner, welcher zusammen mit den dem milchsauren Zinkoxyd ähnlichen Krystallen nach dem Zusatz von Chlorzink und absolutem Alkohol aus der Mutterlauge des Harnstoffs erhalten worden, und neben einer organischen Substanz Zink, Chlor und Kalk enthält, wurde wie früher die Lösung der Krystalle durch Digestion mit Bleioxydhydrat, dann durch Zusatz von Oxalsäure und nochmalige Behandlung mit Bleioxydhydrat, endlich durch Ausscheiden einer geringen Menge gelösten Bleioxydes vermittelst Schwefelwasserstoff von den anorganischen Substanzen gereinigt. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung wird eine fast farblose krystallinische, an der Luft zerfliessende Masse erhalten, welche beim Verbrennen nur noch Spuren von Asche hinterlässt. Die Krystalle sind langspiessig, denen des Harnstoffs nicht unähnlich, die Proben mit Salpetersäure und Oxalsäure ergeben aber die vollständige Abwesenheit dieses Körpers. Sie zeigen sich in absolutem Alkohol wenn auch viel schwerer als in Wasser löslich, und werden durch Zusatz von viel Aether aus der alkoholischen Lösung als Syrup abgeschieden, treten aber durch Abdampfen der wässrigen Lösung des letzteren von Neuem in der ursprünglichen Form und den angeführten Eigenschaften wieder auf. Die wässrige Lösung derselben reagirt neutral. Basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd geben in derselben keine Niederschläge.

So viel über diesen anscheinend neuen Körper, der in zu geringer Menge zu Gebote stand, als dass eine genauere Untersuchung desselben möglich gewesen wäre.

So spärlich im Allgemeinen auch vorstehende Andeutungen über die in dem Wasserextract der elektrischen Organe von *Torpedo* enthaltenen Substanzen sind, so habe ich doch nicht angestanden dieselben mitzutheilen, da sie den Nachweis einiger schon in anderen thierischen Geweben aufgefundener interessanter Körper enthalten, und in Betreff der noch zweifelhaften Substanzen anregend und leitend für künftige Forscher sein möchten. Was speciell den *Harnstoff* betrifft, dessen Vorkommen allein schon, namentlich aber in Ansehung der grossen Menge, in der er aufgefunden worden, ein auffallender zu nennen ist, so haben wir hier vor allen Dingen daran zu erinnern, dass vor Kurzem Frerichs und Städeler denselben in dem Spiritusextract verschiedener Organe von *Haifischen* und *Rochen* nachgewiesen haben*). Der Harnstoff scheint nach diesem ein ganz wesentlicher Bestandtheil des Blutes und des Parenchymsaftes wahrscheinlich aller Organe der Plagiostomen zu sein, ein gewiss höchst beachtenswerthes und sonderbares Factum, da bei keinem anderen Thiere auch nicht bei anderen Seefischen bisher etwas Aehnliches beobachtet worden.

Durch den Nachweis bedeutender Mengen von Harnstoff im Körper der Haifische und nicht elektrischen Rochen wird es natürlich mehr als zweifelhaft, ob dieser Körper in den elektrischen Organen in irgend eine Beziehung zu ihrer specifischen Function und dem ihnen eigenthümlichen Stoffwechsel zu bringen sei. Es könnte an eine solche Beziehung nur in dem Falle gedacht werden, wenn in den elektrischen Organen auch der *Malapterurus* und *Gymnotus* Harnstoff in erheblicher Menge gefunden würde. Untersuchungen nach dieser Richtung sind bisher nicht angestellt worden. Der eigenthümlich ammoniakalische Geruch, den Rochen und Haie bald nach dem Tode verbreiten, und der sicher von der schnellen Zersetzung des Harnstoffes herrührt, fehlt, wie du Bois Reymond und ich beobachteten, an den Organen des Zitterwelses, in denen eine schnelle Entmischung nach dem Tode wenig-

*) Dies. Journ. LXXIII, 48.

stens bei kühler Temperatur überhaupt nicht vorkommt, da nach du Bois Reymond's Mittheilungen eine eigenthümliche secundär-elektromotorische Thätigkeit noch viele Tage nach dem Tode der Thiere in denselben hervorzurufen ist*).

Es wird die Frage aufzuwerfen sein, in welche Beziehung der Harnstoff bei den Plagiostomen zu den *Kreatin* namentlich in den Muskeln tritt. Frerichs und Städeler vermissten Kreatin bei *Raja batis* und *clavata*, sowie bei *Scyllium canicula*, auch im Fleische des Herzens, wie sie besonders anführen, während von denselben Beobachtern in den Muskeln von *Spinax acanthias* neben viel Harnstoff auch Kreatin gefunden wurde. In den elektrischen Organen habe ich solches nicht nachweisen können; doch würde noch eine andere Methode der Untersuchung anzuwenden sein. *Kreatinin* dagegen fand sich in erheblicher Menge, doch vielleicht zum Theil wenigstens erst während der Analyse aus dem Kreatin entstanden. Bei einer Wiederholung der chemischen Untersuchungen wird auch auf den neuen zuckerartigen Körper, den Frerichs und Städeler bei den Plagiostomen fanden, den *Scyllit*, Rücksicht genommen werden müssen, was von mir nicht geschehen konnte, da ich zu spät die bezüglichen Mittheilungen der genannten Forscher kennen lernte. Auch auf *Taurin*, das in nicht unbedeutender Menge vorhanden zu sein scheint, wäre genauer zu prüfen.

Matteucci, welcher einige Angaben über die chemische Zusammensetzung der elektrischen Organe von *Torpedo* veröffentlichte**), führt an, *Milchsäure* gefunden zu haben. In der That scheint dieselbe vorhanden zu sein, und

*) Monatsber. d. Acad. zu Berlin, Januar 1858, p. 106, und mündliche Mittheilungen.

**) Froriep's Notizen. 1838. Bd. V, p. 215. Die Substanzen, welche Matteucci als von ihm in den elektrischen Organen von *Torpedo* aufgefunden namhaft macht, sind salzsaures Natron, milchsaures Kali, Milchsäure, Fleischextract, Phocenin (einer dem Elain des Hirns analogen fetten Substanz) und eine andere fette Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist; ferner Eiweisstoff und einige Spuren von Gelatina.

dürfte die Ursache der im frischen Zustande sauern Reaction der Organe sein. Doch konnte ich, wie oben angeführt ist, die charakteristischen Krystalle des milchsauren Kalkes nicht erhalten, und bleibt der definitive Beweis von der Anwesenheit dieser Säure noch zu führen.

In Betreff der Salze endlich muss die bedeutende Menge phosphorsauren Kalkes auffallen, welche das Organ enthält, und dass neben der ansehnlichen Quantität Kochsalz keine Spur von Kali gefunden wurde. Auch schwefelsaure Salze treten ganz zurück.

Wenden wir uns jetzt der Betrachtung der chemischen Verhältnisse der festen, in Wasser nicht löslichen Bestandtheile der elektrischen Organe von Torpedo zu, so müssen wir auf die obigen histologischen Angaben und die ihnen beigefügten chemischen Notizen zurückgehen. Das Gerüste der Organe bildet leimgebendes Bindegewebe in den primären Scheidewänden, und Schleimgewebe in den secundären. Durch Kochen in Wasser wird ersteres bis auf die beigemischten elastischen Fasern aufgelöst, aber auch letzteres zerfällt durch diese Operation, so dass, wie angeführt wurde, die elektrischen Platten mit ihren Nerven und die Capillargefässe zwischen ihnen isolirt übrig bleiben.

Von grossem Interesse musste es sein, die Natur des Eiweisskörpers genauer kennen zu lernen, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser nachweislich in den elektrischen Organen noch zurückbleibt, und seinen Sitz wahrscheinlich vorzugsweise in den elektrischen Platten hat. Die zur Untersuchung fester oder geformter Eiweisskörper zu Gebote stehenden Mittel sind dürftig und beschränken sich fast nur auf die Anwendung einiger Lösungsmittel. Von diesen wurde die von Liebig zur Auflösung des Muskelfibrins empfohlene verdünnte Salzsäure (1 pr. M.) zuerst angewandt. In der That entzieht dieselbe sorgfältig mit Wasser ausgewaschenen Stücken der elektrischen Organe eine ansehnliche Quantität eines dem *Syntonin* gleichenden Körpers. Derselbe wird aus der salzsauren Lösung durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, eben so durch Ammoniak und Aetzkali, sowie durch Kaliumeisencyanür. Im Ueberschuss des kohlen-

sauren Kalis löst sich derselbe leicht auf und kann durch Kochsalzlösung von Neuem gefällt werden. Die salzsaure Lösung schäumt stark beim Schütteln und wird durch Kochen nicht getrübt.

Höchst wahrscheinlich stammt das Syntonin allein oder doch vorzugsweise aus den elektrischen Platten. Diese lösen sich zwar in der verdünnten Salzsäure auch bei wiederholter Erneuerung nicht ganz auf, werden aber immer durchsichtiger und dünner. Die Reste derselben färben sich, wie angeführt wurde, in Zucker und Schwefelsäure noch lebhaft roth und verhalten sich gegen Kalilauge wie Eiweisskörper, deren sie demnach einen in verdünnter Salzsäure löslichen und einen unlöslichen enthalten.

Ferner wurde noch die Einwirkung von Salpeterwasser 1 : 8 und von kohlensaurem Kali 1 : 10 Th. Wasser auf die elektrischen Organe nach deren Auswaschen in Wasser untersucht. Nach längerer Digestion fanden sich in beiden Lösungen nur Spuren von Eiweisskörpern vor.

Die chemischen Bestandtheile der elektrischen Organe von *Torpedo*, so weit sie durch vorstehende Untersuchungen ermittelt worden, wären demnach:

A. Im wässrigen Auszuge:

1) *Schleim*, durch Essigsäure fällbar.

2) Ein durch Gerbsäure fällbarer noch unbestimmter Körper, wahrscheinlich identisch mit dem, welcher nach den Angaben von Liebig*) auch im Fleisch der Fische und anderer Thiere gefunden wurde.

3) *Harnstoff* in verhältnissmässig grosser Menge.

4) *Kreatinin.*

5) *Taurin?*

6) *Milchsäure?*

7) Einige unbestimmbar gebliebene theils krystallisirbare theils syrupige durch Chlorzink fällbare Körper.

8) *Phosphorsaurer Kalk* in verhältnissmässig grosser Menge.

*) Chemische Untersuchungen über das Fleisch.

9) *Chlornatrium.*

10) *Schwefelsäure,* Spuren.

B. Als Gewebe bildende Bestandtheile:

1) *Leimgebendes Bindegewebe, elastische Fasern* und *gallertiges Bindegewebe;* darin Nervenfasern und Blutgefässe.

2) *Syntonin,* durch verdünnte Salzsäure (1 pr. M.) ausziehbar.

3) Ein in verdünnter Salzsäure, Salpeterwasser und kohlensaurem Kali nicht löslicher Eiweisskörper als Bestandtheil der elektrischen Platten.

Bei der grossen Verwandtschaft, welche im Baue der *echten elektrischen* und der *pseudoelektrischen* Organe herrscht, musste es von Interesse sein, eine Vergleichung auch in den chemischen Verhältnissen anstellen zu können. — Leider erhielt ich während meines dreiwöchentlichen Aufenthaltes in Triest nur einmal einen grösseren *Raja oxyrhynchus,* während geeignete Exemplare der anderen mit den genannten Organen versehenen Rochen ganz fehlten, so dass ich eine grössere Menge des wässrigen Extractes nicht sammeln konnte. So habe ich nur folgendes Wenige feststellen können. Der wässrige Auszug enthält viel durch Essigsäure fällbaren Schleim und wenig Eiweiss. Der Auszug mit verdünnter Salzsäure (1 pr. M.) ist reich an *Syntonin.* Die den elektrischen Platten entsprechenden Schwammkörper lösen sich in dieser Säure nicht auf, werden jedoch nach wiederholtem Digeriren mit derselben bei 50° C. und endlichem Kochen mit der verdünnten Säure äusserst blass und durchsichtig. Der Ueberrest derselben wird durch Zucker und Schwefelsäure lebhaft roth gefärbt, in Kalilauge beim Erhitzen gelöst. Die Lösung giebt mit Essigsäure einen starken Niederschlag.

II.

Ueber die süsse Milchgährung und die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ohne Eindampfung derselben.

Von

Alexander Müller.

Als bei der Versammlung der schwedischen Landwirthe in Jönköping 1858 die Discussion über die Bedingungen der Butterbereitung geführt wurde, schien mir die einfachste Erklärung für die mannichfaltigen Erscheinungen und Vorsichtsmaassregeln in der Bereitung guter Butter gegeben, dass *die eiweissartigen Hüllen der in der Milch schwimmenden Butterkügelchen eine auflösende Gährung erleiden.*

Einige im vergangenen Winter angestellte Versuche haben meine Ansicht bestätigt; es hat sich nämlich gezeigt, dass an Aether, der mit frischgemolkener Milch geschüttelt, wie Mitscherlich vor Langem gelehrt, kaum Spuren von Butterfett auflöst, um so mehr Fett abgegeben wird, je älter die Milch ist.

So nahm der Aether in der m^{ten} Stunde nach dem Melken der Milch, in der v^{ten} Stunde nach dem Verdünnen mit Wasser*) und der e^{ten} Stunde nach deren Vermischen mit Aether f-Procente Fett aus der Milch auf:

No.	m.	v.	e.	f.	m'.	v'.	e'.	f'.
1a	2	1	1	0,55	13	12	12	2,63
b	14	13	1	1,28	24	23	9	1,92
2a	18	1	1	0,85	22	5	5	1,50
b	38	21	1	1,52	48	31	11	2,19
c	61	44	1	2,08	66	49	6	3,37
3a	65	1	1	2,56	70	6	6	4,51
b	86	1	1	4,52	96	11	11	4,64
c	109	1	1	4,56	114	6	6	4,59

*) Der Bequemlichkeit wegen verdünnt man die Milch mit dem gleichen Volumen Wasser.

Die Temperatur des Laboratorium war während der Versuche ungefähr 15°; No. 3a gerann während des Schüttelns mit Aether, 3b und 3c waren schon vorher sauer; alle übrigen kamen frisch und süss zur Digestion.

Obgleich die Milch von 3 Melkungen stammt, so können dennoch sämmtliche Versuche als eine fortlaufende Reihe betrachtet werden, in welcher die Löslichkeit des Fettes in Milch von 2 bis 109 Stunden Alter bestimmt worden ist. *Die Löslichkeit des Fettes hat mit dem Alter der Milch zugenommen*, von 0,55 p.C. nach der 2. Stunde bis 4,56 p.C. nach der 109. Stunde, wahrscheinlich in Folge einer vor sich gegangenen Zerstörung der Butterhäutchen. Ob diese eine vollkommene Auflösung gewesen oder ob das Fett auch aus den nur verdünnten Säckchen von Aether aufgenommen wird, indem er sie vermöge einer lebhaften Endosmose aufschwellt und zersprengt, kann nur durch das Mikroskop entschieden werden.

Es ist ferner wahrscheinlich, dass diese Auflösung mit einer Oxydation verknüpft ist, wenigstens wurde die über der Milch eingeschlossene Luft sauerstoffärmer, endlich auch, nach den Erfahrungen der Milchwirthschaften zu schliessen, dass die Auflösung der Butterhäutchen sowohl durch niedrige als hohe Temperatur verzögert wird.

Vielleicht ist die Auflösung unabhängig von der Säuerung, vielmehr könnten die Häutchen das Ferment der Milchzuckersäuerung sein, durch welche in einem gewissen Stadium der Käsestoff zur Gerinnung gebracht wird.

Zurückgehend auf die obige Tabelle finden wir eine Abtheilung mit gestrichenen Buchstaben; bei näherer Durchsicht ergiebt sich, dass die Columne f' die Fettprocente enthält, welche bei etwas verlängerter Digestion der Milch mit Aether gelöst worden sind. Die Werthe f' zeigen sich überall grösser als f, wo sie überhaupt grösser sein können, wahrscheinlich mehr zu Folge einer mechanischen als chemischen Auflösung der Butterkügelchen. In einem Fall No. 1a hatte der Aether aus süsser Milch bei hinreichend langer Berührung fast sämmtliches Fett aufgenom-

men; die nicht in die Tabelle eingetragenen Werthe sind: m'' = 24, v'' = 23, e'' = 23 und f'' = 3,98 p.C. Fett.

Man begreift, von welcher Bedeutung die erwähnte Veränderung, die wir die *süsse Gährung der Milch* nennen wollen, für die Erscheinungen des Aufrahmens und der Butterbereitung ist, bei welcher letzteren man dahin trachtet, die Fettheilchen möglichst freigelegt zu erhalten, ohne dass geronnener Käsestoff sich beimengt. Auch in physiologischer Beziehung muss es von Gewicht sein, ob die Fettkügelchen noch mit ihrer Hülle bekleidet oder deren beraubt sind, da sie in ersterem Zustand*) leichter verdaulich zu sein scheinen, als im letzteren. Ich darf darum wohl hoffen, dass die geweckten Fragen auf mehreren Seiten Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben werden.

Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ohne Eindampfung derselben.

Für den im Vorstehenden besprochenen Zweck, die ihrer Hüllen beraubten Fettkügelchen aus der Milch abzuscheiden, versprach ich mir einigen Vortheil vor einem Lösungsmittel, das mit dem Serum der Milch zu einer homogenen Flüssigkeit sich vereinigte und so eine innigere Berührung der Fettkügelchen erlaubt, als Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., welche sich sogleich nach dem Schütteln, mehr oder weniger vollständig wieder abscheiden. Ein solches Lösungsmittel ist ein Gemisch von 1 Volumen absoluten Alkohol und 3 Volumen absoluten Aether; 6 Volumen desselben lösen 1 Volumen Wasser (bei mittlerer Zimmerwärme), und zugleich so viel Butterfett, dass es 16,66 p.C. der Wassermenge beträgt. Die Gegenwart von Milchzucker vermindert die Löslichkeit kaum, doch lösten sich davon 0,21 p.C. bei einem Gehalt des Wassers von 5,6 p.C. Milchzucker, neben 16,6 p.C. Fett.

---

*) Darf man sich den Zweck der Eiweisshüllen so vorstellen, dass diese mit den Zellwänden der Schleimhäute verschmelzen und so den Fettkügelchen den Weg durch die Zellenschichten öffnen?

Da nun gewöhnliche süsse Kuhmilch kaum 90 p.C. Wasser neben 4 p.C. Fett enthält, so kann man sicher sein, dass der Wassergehalt von 10 C.C. Milch den zur Verdünnung auf 70 C.C. nöthigen Aetheralkohol noch nicht völlig sättigt, während doch die mindestens vierfache Menge Fett gelöst werden kann.

In dieser Beziehung war das Lösungsmittel gut, aber für meinen Zweck war es zu stark. In einem Fall löste es in 14 Stunden von alter Milch:

1) nach einstündiger Digestion	3,61	p.C. Fett.
2) „ dreistündiger „	3,92	„ „
3) „ fünfstündiger „	4,31	„ „
4) „ sieben- u. ein halbst. Digestion	4,45	„ „

Dieselbe Milch gab nach viertägigem Stehen und eingetretener Säuerung bei längerer Digestion mit Aether 4,60 p.C. Fett, also beinahe dieselbe Menge wie oben.

Die Filtration geschah im verschlossenen Raum mittelst des Apparates, den ich bei Gegelegenheit des Berichtes *über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure* beschrieben habe (dies. Journ. LXXX, 193).

Die Reaction des Aetheralkohols auf die Butterkügelchen kann sicher beschleunigt werden, theils durch Anwendung höherer Temperatur, theils durch Schütteln mit festen Körpern z. B. Bleischrot, welche die ausgefällten Käseflocken zertheilen. Ueber das Ende der Reaction vergewissert man sich durch erneute Probenahme nach etwas verlängerter Probenahme.

Ich bin der Ansicht, dass eine auf angeführtes Princip gestützte Methode den Fettgehalt der Milch genauer bestimmen lassen muss, als Haidlen's Methode, wo Aetherdampf auf das Fett wirken soll, nachdem es während des Verdampfens der Milch, wenn auch mit theilweiser Zersprengung seiner Hüllen, in hornartig verhärtetem Käsestoff und für Aether undurchdringlichen Milchzucker eingebettet worden ist.

Die vorgeschlagene nasse Extraction dürfte die Frage entscheiden lassen, ob die Zunahme des Fettgehaltes, welche Hoppe bei seinen verdienstvollen Untersuchungen

in älterer Milch gefunden hat, einer wirklichen Fettbildung aus Proteïnsubstanz zuzuschreiben ist oder sich dadurch erklärt, dass die kleinen mit dickerer Hülle versehenen Butterkügelchen für die Extraction zugänglich geworden sind?

Stockholm im April 1860.

III.
Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Getreidearten bei verschiedenem Hektolitergewicht.

Von
Alexander Müller.

(Fortsetzung u. Schluss zu p. 33 des IV. Jahrg. von Henneberg's Journ. für Landwirthschaft.)

Die Mittheilungen, welche ich im Früheren über die Zusammensetzung des Hafers, des Winterroggens und des Winterweizens bei verschiedenem Hektolitergewicht gemacht habe, beabsichtige ich, im Nachstehenden dahin zu vervollständigen, dass ich die Analyse von *Sommergerste* (*Hordeum distichon nutans*) hinzufüge und die analytischen Resultate vorlege, welche Hafer und Weizen von einem anderen Jahrgange geliefert haben. Des leichteren Ueberblick halber dürfte es gerathen sein, sämmtliche Analysen in zwei Tabellen zusammenzufassen, von denen die eine die Getreidesorten von niedrigerem, die andere von höherem Hektolitergewicht umfasst*).

*) Alle hier untersuchten Getreidesorten sind auf einem Landgut in unmittelbarer Nähe von Chemnitz, Königreich Sachsen, gewachsen; der ursprünglich schwere Lehmboden auf Rothliegendem ist durch langjährige sorgfältige Cultur in guten Stand gebracht worden und giebt in Abwechslung mit Hackfrucht- und Kleebau reiche Erträge. Obwohl zu den meisten Früchten etwas gedüngt wird, so sind doch Weizen und Roggen mehr begünstigt als Gerste und Hafer.

a) Getreide mit niedrigerem Scheffelgewicht.

	1. Weisshafer aus dem Jahr 1854.	1. Weisshafer aus dem Jahr 1855.	2. Winterroggen aus dem Jahr 1855.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1854.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1855.	4. Sommergerste aus dem Jahr 1855.
Gewicht } im Hektoliter.	43,21 Kilogrm.	37,17 Kilogrm.	58,57 Kilogrm.	52,55 Kilogrm.	53,23 Kilogrm.	37,80 Kilogrm.
Körnerzahl } im Hektoliter.	1544650 Körner	2276400 Körner	4529800 Körn.	3987000 Körn.	4814680 Körn.	1500660 Körn.
Einzelgewicht } der Körner.	0,0279 Grm.	0,0163 Grm.	0,0129 Grm.	0,0132 Grm.	0,0108 Grm.	0,0251 Grm.
Specifisches Gewicht } der Körner.	1,39 gegen Wasser v. 17°C.	(1,39)	1,383 gegen W. v. 17° C.	1,392 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	(1,39)
Einzelvolum } der Körner.	0,0201 C.C.	(0,0117)	0,0093 C.C.	0,0095 C.C.	(0,0078)	(0,0180?)
In 100 Gewichtstheilen wurden gefunden an Wasser	14,64 Gewth.	12,90 Gewth.	16,46 Gewth.	15,56 Gewth.	14,39 Gewth.	15,02 Gewth.
Holzfaser	10,74 „	14,88 „	4,64 „	6,04 „	4,12 „	7,01 „
Asche	2,68 „	3,91 „	1,80 „	1,80 „	—	3,39 „
Stickstoff	1,42 „	1,42 „	1,61 „	2,08 „	1,70 „	1,60 „
Fett	6,18 „	—	2,81 „	2,39 „	—	1,02 „
Zucker	2,53 „	—	0,62 „	2,40 „	—	1,24 „

b) Getreide mit höherem Scheffelgewicht.

	1. Weisshafer		2. Winterroggen	3. Winterweizen		4. Sommergerste
	aus dem Jahr 1854.	aus dem Jahr 1855.	aus dem Jahr 1854.	aus dem Jahr 1854.	aus dem Jahr 1855.	aus dem Jahr 1855.
Gewicht im Hektoliter.	59,12 Kilogrm.	52,61 Kilogrm.	72,50 Kilogrm.	76,75 Kilogrm.	76,7 Kilogrm.	68,10 Kilogrm.
Körnerzahl im Hektoliter.	1939136Körner	1540600 Körn.	2813000 Körn.	2399900 Körn.	2120750 Körn.	1232610 Körn.
Einzelgewicht der Körner.	0,0305 Grm.	0,0341 Grm.	0,0258 Grm.	0,0320 Grm.	0,0362 Grm.	0,0552 Grm.
Specifisches Gewicht der Körner.	1,39 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	1,387 gegen W. v. 17° C.	1,398 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	(1,39)
Einzelvolum der Körner.	0,0218 C.C.	(0,0246)	0,0186 C.C.	0,0229 C.C.	(0,0260)	(0,0397)
In 100 Gewichtstheilen wurden gefunden an Wasser	10,70 Gewth.	13,16 Gewth.	18,34 Gewth.	15,65 Gewth.	13,28 Gewih.	14,89 Gewth.
Holzfaser	8,46 „	9,34 „	3,52 „	2,54 „	2,66 „	6,23 „
Asche	2,74 „	3,19 „	1,40 „	1,57 „	—	3,16 „
Stickstoff	1,50 „	1,60 „	1,45 „	1,89 „	1,40 „	1,60 „
Fett	6,56 „	—	2,33 „	2,61 „	—	1,20 „
Zucker	2,40 „	—	0,36 „	1,41 „	—	1,02 „

Bei den neuerlichst ausgeführten Analysen, an denen sich meine Assistenten Mittenzwey und Hesse betheiligten, hat man nun auf die wichtigeren Bestandtheile und Verhältnisse der verschiedenen Getreidearten Rücksicht genommen; insonderheit ist die Bestimmung der specifischen Gewichte, welche viel Mühe verursacht, und hier nicht viel nützt, unterblieben; ohne grossen Fehler fürchten zu müssen, kann man das specifische Gewicht gleich 1,39 (siehe die früheren Bestimmungen und Berechnungen) setzen und hiernach das Einzelvolum der Körner berechnen, was denn auch in obiger Tabelle mit beigefügtem Fragezeichen geschehen ist. Von den früheren Mittheilungen abweichend, habe ich hier statt Proteïn den der Rechnung zu Grunde liegenden Gehalt an Stickstoff eingeführt, hauptsächlich desshalb, damit vorliegende Analysen mit denen anderer Chemiker vergleichbarer werden. Ohne Angabe des Stickstoffgehaltes sind die Proteïnzahlen gegenwärtig leider noch nicht vergleichbar; ein Chemiker berechnet das Proteïn aus dem Stickstoff durch Multiplication mit 6, ein Anderer mit dem Factor 6,25, der Dritte mit 6,33; bei der hypothetischen Natur des Proteïns ist es ziemlich gleichgültig, welche Zahl man wählt, aber wünschenswerth wäre es, wenigstens in Deutschland über Eine sich zu einigen.

Die überstehenden Zahlen sind einer dreifachen Betrachtung fähig, einmal indem man von der Verschiedenheit theils des Jahrganges, theils der Getreideart, theils endlich des Scheffelgewichtes ausgeht; die letztere Betrachtungsweise liegt zwar einzig in der gestellten Aufgabe, doch ist eben für sie eine Berührung der ersteren Gesichtspunkte nicht ganz unwesentlich.

Dem Jahrgang nach zeigen die untersuchten Getreidearten ziemliche Verschiedenheiten, am meisten der Hafer, aber ist hierauf viel Gewicht zu legen? Nein, und zwar aus folgenden Gründen nicht. Zuvörderst musste man sicher sein, dass in beiden Jahren Samen und Cultur gleich waren, ferner dass von den beiderjährigen Ernten wirklich die absolut schwersten und leichtesten Körner gewählt worden sind, es müsste endlich auch das gegen-

seitige Ertragsverhältniss an leichtesten und schwersten Körnern bekannt sein. Die letzte Forderung ist nirgends erfüllt, die erste fast vollständig, die zweite nur für die zweitjährige Ernte; ihre Erfüllung für den Jahrgang 1854 war unmöglich, weil um die Zeit, als die Aufgabe gestellt wurde (Monat März 1855), die geringsten Getreidekörner überall, wo man anfragte, bereits Verwendung gefunden hatten, und man also seinen Bedarf aus noch vorhandenem guten und mittleren Getreide befriedigen musste. Diese Ungunst der Verhältnisse macht sich besonders in den Haferanalysen geltend; man sehe nur auf die Zahlen des beiderjährigen leichten Hafers: im Jahr 1855 besteht der leichte Hafer fast nur aus sehr kleinen Körnern, nicht einmal halb so gross als die des schwereren Hafers, im Jahr 1854 war das niedrigere Scheffelgewicht der einen Sorte mehr durch die Form (bei dem leichteren Hafer vorwaltender Linearausdehnung) als durch Unterschiede im Einzelgewicht bedingt. Sonach müssen wir wenigstens bei den leichteren Getreidesorten von einer Vergleichung, welche sich auf die Verschiedenheit des Jahrganges stützt absehen; die Vergleichung der schwersten Getreidesorten ist statthafter, führt aber zu keinem sehr bemerkenswerthen Resultat.

Die Vergleichung nach der Verschiedenheit der Getreideart findet ein dankbareres Feld; sie lehrt für die schwereren Sorten, die als die bestausgebildeten hierbei ausschliesslich in Betracht zu ziehen sind, dass die Hektolitergewichte vom Hafer zur Gerste, Roggen und Weizen grösser werden, im Maximum mit nahe 50 p.C.; dass die Könerzahl im Hektoliter von der Gerste zum Hafer, Weizen und Roggen zunimmt, im Ganzen mit 125 p.C.; dass das Einzelgewicht der Körner vom Roggen zum Hafer, Weizen und zur Gerste zunimmt, im Ganzen mit fast 100 p.C., dass die wahren specifischen Gewichte der gebräuchlichsten Getreidearten fast constant 1,39 gegen Wasser von 17° C. betragen, und dass demzufolge das Volumen der Körner in gleicher Reihenfolge mit deren Einzelgewicht steigt; sie lehrt ferner,

dass der Wassergehalt des Roggens am höchsten, der

des Hafers am niedrigsten ist, wahrscheinlich zu Folge der Verschiedenheit im Holzfasergehalt und in der Art des Proteïnkörpers; Differenz 40 p:C.;

dass der Holzfasergehalt vom Hafer zur Gerste, dem Roggen und Weizen abnimmt, ziemlich in der Reihenfolge der steigenden Hektolitergewichte, wie 18 zu 5;

dass der Aschengehalt von Gerste und Hafer zum Weizen und Roggen abnimmt, wie 2 zu 1;

dass der Stickstoffgehalt vom Weizen zur Gerste, zum Roggen und Hafer im Vergleich zu den Schwankungen für dieselbe Getreideart nur wenig abnimmt;

dass der Fettgehalt vom Hafer zum Weizen und Roggen und zur Gerste bedeutend abnimmt, wie 11 zu 2, und

dass die Zuckermenge (bei der angewendeten Methode) am grössten im Hafer, am geringsten im Roggen gefunden worden ist.

Indem wir uns zu dem Zweck unserer Aufgabe wenden und die Beziehungen zwischen schwerem und leichtem Getreide derselben Ernte und Gattung aufsuchen, finden wir:

dass das Hektolitergewicht der Körner am wenigsten beim Roggen (4 zu 5), am meisten bei der Gerste (4 zu 7) differirt (im umgekehrten Verhältniss der Grösse der Früchte, siehe oben);

dass die Körnerzahl im Hektoliter, nahezu umgekehrt, weniger bei der Gerste und dem Hafer, mehr beim Roggen und Weizen differirt, für die ersteren 3 zu 4 und 2 zu 3, für die letzteren 3 zu 5 und 3 zu 7;

dass in gleicher Weise das Einzelgewicht differirt von 1 zu 2 (Gerste) bis 2 zu 7 (Weizen 1855);

dass das wirkliche specifische Gewicht der Körner gleich ist oder wenigstens nur höchst unbedeutend höher für die grösseren Körner;

dass demnach die Verschiedenheiten in der Grösse der Körner mit denen des absoluten Gewichtes gleichlautend sind; ferner,

dass die Wassergehalte abhängig von dem Hektolitergewicht sind;

dass die Gehalte an Fett und Zucker kleiner, die an Holzfaser und Asche grösser sind bei niederem als bei höherem Hektolitergewicht;

dass die Stickstoffgehalte des holzfaserarmen Weizen und Roggen bei höherem Hektolitergewicht fallen, aber bei der holzfaserreichen Gerste gleich bleiben und für den schalenreichen Hafer sogar etwas zunehmen.

In praktischer Beziehung leitet das Ergebniss vorstehender Untersuchungen, dass ein gleiches Gewicht Getreide von hohem Hektolitergewicht mehr werth ist als von niederem, wo es sich um Stärke und deren Producte handelt; dass dagegen der nach dem Stickstoffgehalt berechnete Nahrungswerth ziemlich unabhängig vom Hektolitergewicht ist, wofern nicht wie bei Hafer das Verhältniss der Holzfaser ein zu ungünstiges wird.

Die mit Hafer, Weizen und Roggen angestellten Keimversuche, die im Früheren detaillirt angegeben sind, hatten ergeben,

dass die schwereren Körner in grösserer Anzahl keimen als die leichteren;

dass deren Keime bedeutend kräftiger sind als die der letzteren;

dass sie sich aber langsamer entwickeln; sowie auch,

dass durch Auspumpen in Wasser unter der Luftpumpe eine grosse Anzahl der Körner getödtet wird, und zwar der Roggen mehr als Weizen, die leichteren Körner mehr als die schwereren (beobachtet bei Gelegenheit der Bestimmung des specifischen Gewichtes).

Stockholm 1856.

Nachtrag.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Getreidekörner.

Bei der grossen Verschiedenheit, welche in den Angaben des specifischenGewichtes fürGetreidekörner herrscht, aber wohl mehr durch die Art der Bestimmung als durch

die Zusammensetzung der Körner zu erklären ist, dürfte es erlaubt sein, die von mir benutzte und a. a. O. beschriebene Methode hier noch einmal zu besprechen und zur allgemeinen Beurtheilung vorzulegen.

Die Schwierigkeit, das wahre specifische Gewicht der Getreidekörner zu finden, liegt in der bedeutenden Porosität der Körner, welche eine vollständige Verdrängung der eingeschlossenen Luft durch eine Flüssigkeit fast unmöglich macht. Man findet demnach das specifische Gewicht immer etwas zu niedrig, wenn man die unmittelbaren Wägungszahlen der Berechnung unterlegt; man würde jedoch der Wahrheit ausserordentlich sich nähern, so bald man das Volumen der noch eingeschlosenen Luft nahezu kennte und darnach eine Correction anbrächte.

Wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, sondern eine Zuverlässigkeit in der zweiten Decimalstelle ausreichend ist, halte ich das folgende Verfahren für das einfachste und am schnellsten zum Ziele führende.

Man bringe ein Fläschchen von bekanntem Rauminhalt und mit gut aufgeschliffenem Glasplättchen, wie man solche Fläschchen zur Bestimmung der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten benutzt, nachdem es etwa zur Hälfte mit einer abgewogenen Menge und etwa $\frac{7}{8}$ mit Wasser aufgefüllt worden ist, in den Luftpumpenrecipienten, evacuire allmählich möglichst vollständig und lasse stehen, bis keine Luftbläschen mehr an die Oberfläche des Wassers steigen und die Körner auf dem Boden des Gefässes zurückgekehrt sind; man fülle jetzt das Fläschchen mit Wasser auf und wäge — so findet man das von einem bestimmten Gewicht Körner mit einer gewissen geringen Menge Luft verdrängte Wasser. Um die noch beigemengte Luft in Rechnung ziehen zu können, evacuire man das Fläschchen abermals unter der Recipientenglocke erst etwa bis auf 3 Zoll, dann, nachdem man die Berührungsfläche des Glasplättchens und Fläschchenhalses mit Fliesspapier lose umgeben hat, bis auf etwa 2 oder 1 Zoll, worauf, wenn keine Luftbläschen wieder aufgestiegen sind, das Fläschchen abgetrocknet und auf die Wage gebracht

wird*). Der Gewichtsverlust gegen die erste Wägung zeigt an, wie viel Wasser die noch vorhandene Luft bei dem Minimaldruck verdrängt hat, und lässt aus den beobachteten Quecksilbersäulen das Volum der eingeschlossenen Luft bei gewöhnlicher Temperatur berechnen. Um so viel Mal dieses kleiner ist als bei dem niedrigen Druck, der sovielte Theil des ausgepumpten Wassergewichts ist zum ersten Gewicht des Fläschchens mit Inhalt zu addiren und dann führt man die Rechnung wie gewöhnlich aus.

Beispiel.

5 *Grm. leichten Weizens* wurden in einem Fläschchen, das mit destillirtem und bei 6 Linien Quecksilberdruck durch die Luftpumpe soweit möglich luftfrei gemachtem Wasser von 19° C. gefüllt 52,095 *Grm. wog*, mit destillirtem Wasser in Berührung bis auf 6 Linien Quecksilber ausgepumpt; das vollständig mit Wasser aufgefüllte Fläschchen hatte jetzt das Gewicht von 53,510 *Grm.* Als es einige Zeit (½ Stunde) einem Luftdruck von 14 Linien Quecksilber ausgesetzt gewesen war, zeigte es, von aussen gut gereinigt, ein Gewicht von 53,313 *Grm.*

Demnach betrug der scheinbare *Gewichtsüberschuss* des

*) Bequemer noch in der Anwendung ist ein Fläschchen, von dessen Halse man den umgebogenen Rand abgeschnitten hat, und dessen gut eingeschmirgelter Stopfen unten schief abgeschliffen und mit einer feinen Längsrinne versehen ist. Nachdem man es mit dem bestimmten Gewicht Getreidekörnern und ergänzendem Wasser angefüllt hat, zieht man über den Fläschchenhals ein gut schliessendes etwa 50 Mm. langes Kautschukrohr und evacuirt das erste Mal, wobei das austretende Wasser in dem aufgesetzten Kautschukrohr emporsteigt, um nach Herstellung des gewöhnlichen Luftdruckes in das Fläschchen zurückzukehren. Man füllt dieses jetzt mit Wasser voll auf, wägt und ermittelt endlich die noch rückständige Luft dadurch, dass man das Fläschchen umgekehrt in ein Bechergläschen stellt, allmählich wie oben auf einen gewissen Luftdruck bringt, wobei die entsprechende Wassermenge durch die Rinne im Glasstopfen austritt, und dass man den Gewichtsverlust durch abermaliges Wägen bestimmt. Indem man nach dieser Methode verfährt, ist man gegen jedes Entweichen eines Luftbläschens während des zweiten Evacuirens gesichert, was bei dem mit Glasplättchen verschlossenen, aufrechtstehenden Gefäss nicht immer der Fall ist.

mit Weizen und Wasser gefüllten Gefässes 1,415 *Grm.* und der *Gewichtsverlust* des Wassers, welches bei 14 Linien Quecksilbersäule durch die noch vorhandene und sich ausdehnende Luft ausgetrieben ward, 0,197 *Grm.*

Aus letzterer Zahl berechnet sich das Volumen der eingeschlossenen Luft bei 28 Zoll Barometerstand gleich dem Volumen von 0,008 *Grm.* Wasser, denn nach der Proportion:

$$0{,}197 : x = 28 \times 12 : 14 = 24 : 1$$

$$\text{folgt } x = \frac{0{,}197}{24} = 0{,}008.$$

Hieraus ergiebt sich das *wahre Gewicht des mit Weizen und Wasser gefüllten Gefässes zu* 53,510 + 0,008 = 53,518 *Grm.* und der *wahre Gewichtsüberschuss gegen die Wasserfüllung zu* 1,415 + 0,008 = 1,423 *Grm.*

Aus den vorliegenden Daten lässt sich das specifische Gewicht folgendermaassen am einfachsten ableiten.

Wenn der mitgewogene Weizen kein Volumen eingenommen, also kein Wasser aus dem Fläschchen verdrängt hätte, so musste der Gewichtsüberschuss 5 Grm. betragen, da indess das Gesammtgewicht nur um 1,423 Grm. gewachsen ist, so folgt nothwendiger Weise, dass 5 — 1,423 Grm. Wasser von 5 Grm. Weizen verdrängt worden sind.

Sonach ist das spec. Gew. $S = \frac{5}{5-1{,}423} = \frac{5}{3{,}577} = 1{,}397.$

Das specifische Gewicht der Körner im wasserfreien Zustand oder mit verschiedenem Wassergehalt.

Statt der eben berechneten Zahl 1,397 für das spec. Gew. des leichten Weizens ist in der Tabelle die Zahl 1,392 zu finden; eine weit grössere Differenz würde die in der Tabelle aufgeführte Zahl 1,387 für das spec. Gew. des schweren Roggens gegen die directe Versuchszahl 1,403 bemerken lassen. Es erklären sich diese Abweichungen aus dem Umstande, dass das Getreide, als es der Bestimmung des spec. Gew. unterworfen wurde, einen etwas niedrigeren Wassergehalt besass, als zur Zeit der Analyse, welche 4 bis 5 Monate früher angestellt wurde; die in die Tabellen eingeführten Zahlen sind aus den un-

mittelbaren Versuchszahlen mit Berücksichtigung des damaligen Wassergehaltes berechnet worden. So z. B. war der Wassergehalt des leichten Weizens zur Zeit, wo man das spec. Gew. bestimmte, gleich 14,96 p.C. — früher gleich 15,56 p.C.; beim schweren Roggen in letzter Zeit gleich 15,92 p.C. — früher gleich 18,34 p.C.; die unmittelbaren Versuchszahlen mussten demnach zu hoch ausfallen.

Diese Eigenthümlichkeiten veranlassten mich, dass ich mich mit den specifischen Gewichten der Getreidearten etwas ausführlicher beschäftigte als es sonst wohl der Fall gewesen sein würde.

Die Formeln welche ich für die Berechnung der specifischen Gewichte auf Trockensubstanz oder auf Substanz mit abweichendem Wassergehalt abgeleitet habe, sind folgende:

$$S'' = \frac{PS}{100 - AS}$$

$$S = \frac{100\,S''}{100 + A(S'' - 1)}$$

$$S' = \frac{PS}{P' + S(A' - A)}$$

worin A den Wassergehalt in p.C.,
P den Gehalt an Trockensubstanz in p.C.,
S das spec. Gew.
} des Getreides, welches man zur Bestimmung des spec. Gew. benutzte,

A' den Wassergehalt in p.C.,
P' den Gehalt an Trockensubstanz in p.C.,
S' das spec. Gew.
} des Getreides, welches einen anderen Wassergehalt besitzt,

und S'' das spec. Gew. der Trockensubstanz bedeutet.

Da in angegebener Weise die spec. Gew. der ungetrockneten Körner sowohl, als die der wasserfreien nahezu gleich gefunden worden sind (eine vollkommene Uebereinstimmung liess mich, abgesehen von anderen Umständen, das von mir benutzte Fläschchen kaum erwarten), da hingegen die spec. Gew., welche Reiset in seiner so ver-

dienstlichen Untersuchung vieler Weizenvarietäten*) mitgetheilt hat, für die lufttrockenen Körner wesentliche Differenzen zeigen, so habe ich einige dieser Zahlen auf wasserfreie Substanz berechnet, wie folgt:

Weizen.	Specifisches Gew. lufttrocken.	Specifisches Gew. wasserfrei.	Litergewicht.
Petagnelle noir	1,290	1,354	7,39 Grm.
Weisser englischer	1,347	1,431	767 „
Von Ecorcheboeuf	1,350	1,447	748 „
Barker's Weizen	1,371	1,479	793 „
Richellw. von Grignon	1,396	1,493	805 „
Albertweizen	1,398	1,513	815 „

Die Differenzen sind für die wasserfreie Substanz noch grösser als für die lufttrocknen Körner. Man sieht, dass die spec. Gew. mit den Litergewichten wachsen; da mit dem niedrigeren Litergewicht beim Weizen meist eine grössere Körnerzahl verbunden und diese wiederum durch kleineres Volum der Körner bedingt ist, so wird man die Behauptung nicht ungegründet finden, dass Reiset's spec. Gew. um so niedriger ausgefallen ist, je kleiner die Körner und je grösser die Oberfläche eines bestimmten Gewichtes derselben war, während die von mir bestimmten spec. Gew. bei bedeutenderen Differenzen des Litergewichts und der Körnerzahlen einander sehr nahe stehen. Und ich glaube auch, es können die wahren specifischen Gewichte der Körner unserer Cerealien nicht merklich differiren, da in allen die sogenannten Kohlenhydrate, hauptsächlich Stärkemehl, ferner Holzfaser und Zucker den bei weitem überwiegenden Theil der Zusammensetzung ausmachen, da die eiweissartige Substanz gewöhnlich nur 0,1 bis 0,15 des Ganzen beträgt, die übrigen Bestandtheile aber, als Fett, Aschenkörper, Proteïn u. s. w. sehr zurücktreten. Nehmen wir die Zusammensetzung des Weizens „*Petagnelle noir*“ an zu

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. S. XXXIX, 22;* im Auszuge: Henneberg's landw. Jahresbericht für 1853, 2. Abth., p. 9.

Wasser	14,1 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,00, so ist das Volum	14,10
Stärkemehl	63,7 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,53, so ist das Volum	41,63
Zucker	2,4 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,60, so ist das Volum	1,50
Cellulose	6,0 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,52, so ist das Volum	3,94
Fett	2,5 p.C. mit dem spec. Gew. von 0,90, so ist das Volum	2,77
Proteïn	9,2 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,26, so ist das Volum	7,54
Asche	2,1 p.C. mit dem spec. Gew. von 2,50, so ist das Volum	0,84

so haben 100 *Gewichtstheile lufttrockner Körner bei* 72,32 *Volum das spec. Gew.* von $\frac{100}{72,32} = 1,383$,

und 85,90 *Gewichtstheile wasserfreier Körner bei* 58,22 *Volum das spec. Gew.* von $\frac{85,90}{58,22} = 1,475$.

Es nähern sich diese berechneten Zahlen den von mir gefundenen weit mehr als den Zahlen von Reiset, obwohl alle oben eingeführten specifischen Gewichte der einzelnen Bestandtheile um etwas zu niedrig angenommen sind; es würde selbst ein Weizen, der auf 71,3 p.C. Kohlenhydrate vom spec. Gew. 1,53 28,7 p.C. Wasser enthielte, um $\frac{100}{75,3}$ $= 1,327$ Mal schwerer sein, als ein gleiches Volum Wasser.

Ich kann hieraus nichts Anderes folgern, als dass die von Reiset angegebenen specifischen Gewichte weit hinter der Wirklichkeit zurückbleiben.

Der Grund ist in der angewendeten Methode zu suchen. Reiset hat sich des Volumenometers bedient und das Volum der Körner aus dem Volumen der verdrängten Luft bei verschiedenem Druck abgeleitet, ohne einestheils die Luftcondensation, welche an der Oberfläche starrer Körper, also besonders bei porösen Körpern in bedeutendem Grade statt hat, in Rechnung zu ziehen, ohne andrerntheils den Widerstand zu berücksichtigen, welchen die in Pflanzenzellen eingeschlossene Luft bei der Ausdehnung erleidet.

Bei meinem Verfahren sind beiderlei störende Einflüsse, wenn nicht vollkommen beseitigt, doch bedeutend vermindert. Je mehr die Körner von dem berührenden Wasser durchtränkt werden, um so mehr wird die oberflächlich condensirte Luft bei dem sehr niedrigen Druck in das Wasser übergehen und von diesem wieder in den fast luftleeren Raum der Recipientenglocke ausgehaucht werden; um so mehr auch erweichen die Wände der lufthaltenden Zellen und lassen die Luft entweder durch Exosmose austreten oder geben doch, wenn bei dem zweitmaligen Evacuiren das Volumen der rückständigen Luft bestimmt werden soll, der Expansivkraft leichter nach.

Auf den Vorwurf, dass bei meiner Methode das angewendete Wasser auf einige Bestandtheile lösend wirke und darum das specifische Gewicht der gelösten Stoffe anders als wahr finden lasse, oder dass je nach der Stellung des Fläschchens die beobachtete Quecksilbersäule um eine gewisse Wassersäule zu verlängern oder zu verkürzen sei, oder dass aus dem umgekehrten Fläschchen statt reinen Wassers eine schwerere Flüssigkeit austrete, auf diese Einwände muss ich antworten, dass freilich eine Flüssigkeit, welche auf keinen der Körnerbestandtheile lösend wirkt, den Vorzug verdient, dass indess alle die dem Wasser folgenden Fehler unerheblich sind und noch dazu mehr oder weniger sich zu neutralisiren vermögen. Die nach dieser Methode gefundenen Zahlen verdienen bis auf die zweite Decimalstelle vollstes Vertrauen; die Schwankungen in der dritten können nicht bedeutend sein.

IV.
Zur Kenntniss der sächsischen Getreidearten.

Von

Alexander Müller.

Im Anschluss an vorausgehende Untersuchung gebe ich die Zusammenstellung einiger Beobachtungen, die ich gelegentlich an der landwirthschaftlichen Versuchsstation Chemnitz, Königreich Sachsen, gemacht und zum Theil auch schon veröffentlicht habe.

A. Gerste, Hordeum distichon nutans,

gebaut auf verarmtem Lehmboden im Rothliegenden bei Chemnitz. a) 1854 auf 8 mit verschiedenen Dungmitteln in mässigen Mengen veraschenen Parzellen; b) 1855 auf denselben Parzellen ohne Dung aber guter Bearbeitung.

a) Lieferte auf 100 Grm. Körner:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Spreu	60 Grm.	80 Grm.	40 Grm.
Stroh	250 „	340 „	190 „
enthielten Wasser	13,2 „	13,8 „	12,5 „
Trockensubstanz	86,8 „	87,5 „	86,2 „
Asche	2,5 „	2,8 „	2,4 „
Stickstoff	1,46 „	1,49 „	1,36 „
1000 Körner wogen	29,7 „	31,3 „	27,3 „
1 Liter fasste Körner	21420 Stck.	22870 Stck.	20370 Stck.

b) Lieferte auf 100 Grm. Körner:

Spreu	29 „	32 „	24 „
Stroh	116 „	143 „	102 „
enthielten Wasser	15,0 „	16,1 „	13,7 „
Asche	2,71 „	2,86 „	2,58 „
Stickstoff	1,63 „	1,64 „	1,62 „
1000 Körner wogen	34,5 „	—	—
1 Liter fasste Körner	18720 Stck.	—	—

B. Winterraps

auf demselben Felde wie A. 1855, mit Anwendung von 9 verschiedenen Dungmitteln auf gleich vielen Parzellen ge-

baut, lieferte beim Ausdrusch kurz nach der Ernte auf 100 Grm. Körner:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Spreu	106 Grm.	138 Grm.	95 Grm.
Stroh	215 „	251 „	113 „

100 Grm. der frischgedroschenen Körner verloren im geheizten, mässig feuchten Zimmer während einiger Wochen:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Wasser	8,7 Grm.	12,2 Grm.	5,0 Grm.

100 Grm. der lufttrocknen Körner enthielten:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Wasser	11,2 Grm.	12,0 Grm.	10,0 Grm.
Asche	4,24 „	4,30 „	4,18 „
1000 Körner wogen	5,08 „	5,22 „	4,95 „
1 Liter fasste Körner	132451 Stck.	—	—

V.

Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.

Von

Prof. Dr. **Pettenkofer.**

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu München.)

Nach gewöhnlicher Ansicht hat die freie Kohlensäure, der Brunnengeist der Alten, grossen Einfluss auf den Wohlgeschmack eines Trinkwassers. Wenn man zwischen mehreren Quellen wählen kann, so wird man immer der kohlensäurereicheren den Vorzug geben. Bei allen Trinkwasseranalysen wird desshalb eine Frage über den Kohlensäuregehalt gestellt. Die Beantwortung derselben hing bisher von ziemlich umständlichen und zeitraubenden Bestimmungen ab. Ich glaube desshalb einem Bedürfnisse zu entsprechen, wenn ich eine einfache und schnelle Me-

thode der Bestimmung der sogenannten freien Kohlensäure in Wasser mittheile.

Von meiner bereits veröffentlichten Methode, die Kohlensäure der Luft zu bestimmen, ausgehend habe ich auch für den vorliegenden Zweck die Anwendung des Kalkwassers versucht. Es ist klar, dass sich eine Auflösung von Kohlensäure im Wasser mit der nämlichen Schärfe durch Kalkwasser bestimmen lassen muss, wie die Kohlensäure in der Luft, und ich veranlasste Herrn Heinrich Riemerschmid vor einiger Zeit, Bestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Der talentvolle junge Chemiker stellte eine Reihe von Versuchen an, welche in auffallender aber sehr bestimmter Weise erkennen liessen, dass auf Wässer, welche Bittererde und kohlensaure Alkalien (z. B. kohlensaures Natron) enthalten, die Methode nicht geradezu anwendbar ist, und dass es auch sonst noch Umstände giebt, welche das Resultat sehr unsicher machen. Diese Thatsachen weiter verfolgend, habe ich zuletzt doch das gewünschte Ziel erreicht, und ich werde im Folgenden die Cautelen angeben, von deren Beobachtung die Genauigkeit der Bestimmungen abhängt.

Wenn man in destillirtem Wasser gelöste Kohlensäure mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte in Berührung bringt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Titrirt man die Mischung sofort mit verdünnter Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so staunt man über die unverhältnissmässig geringe Abnahme der alkalischen Reaction des zugesetzten Kalkwassers. Titrirt man eine ganz gleiche Mischung von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser aber eine halbe Stunde später, so ist die Abnahme der alkalischen Reaction schon viel merklicher, und erst nach 8 bis 10 Stunden langem Stehen zeigt die Reaction einen constanten Punkt, bei dem sie verschwindet. — Erwärmt man die frische Mischung sofort auf 70 bis 80° C. und titrirt nach dem Erkalten, so verschwindet die alkalische Reaction beim Zusatz der gleichen Menge Oxalsäure, wie bei einer Mischung, die man einen halben Tag lang der Ruhe überlassen hat. Schon der Augenschein zeigt, dass

hierbei das Krystallinischwerden des kohlensauren Kalkes eine wesentliche Rolle spielt: anfangs ist der Niederschlag sehr voluminös, nach und nach fällt er zusammen, beim Erwärmen sehr schnell, beim ruhigen Stehen langsamer. In letzterem Falle krystallisirt er an den Wandungen des Glases fest, eine durchscheinende Kruste bildend. Anfangs bildet sich amorpher kohlensaurer Kalk, der beim Erwärmen rasch, beim ruhigen Stehen langsam in den krystallinischen Zustand übergeht. Der amorphe kohlensaure Kalk ist im Wasser sehr merklich löslich und reagirt in dieser Lösung alkalisch, wie das kohlensaure Natron und das kohlensaure Kali. Bringt man kohlensaures Wasser tropfenweise und unter Umschütteln in klares Kalkwasser, so kann man desshalb lange zugiessen, bis sich das Kalkwasser trübt. Ebenso kann man auch lange kohlensäurehaltige Luft durch Kalkwasser leiten, ehe sich eine Trübung zeigt. Bringt man in eine nicht zu verdünnte ganz neutral reagirende Chlorcalciumlösung eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali, und zwar nur in einem Verhältnisse, welches bei weitem nicht aussreichend ist, alles Chlorcalcium in kohlensauren Kalk zu verwandeln, d. i. einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zu belassen, so entsteht sofort ein Niederschlag, aber die Flüssigkeit reagirt noch sehr deutlich alkalisch; filtrirt setzt sie nach einiger Zeit krystallinischen kohlensauren Kalk ab, beim Kochen trübt sie sich sofort und reagirt dann neutral.

Da der amorphe kohlensaure Kalk in Wasser löslich ist, und diese Lösung alkalisch reagirt, so muss mit dem Titriren so lange gewartet werden, bis aller kohlensaure Kalk krystallinisch und unlöslich geworden ist).*

---

*) Diese Regel muss auch bei den Bestimmungen der Kohlensäure in der Luft beachtet werden. — Ich war Anfangs der Ansicht, das langsame Abnehmen der alkalischen Reaction des mit Luft geschüttelten Kalkwassers rühre von einer verhältnissmässig langsamen Absorption der Kohlensäure her, ich sehe nun aber ein, dass diess vielmehr von dem nur allmählichen Uebergange des kohlensauren Kalkes aus dem löslichen (amorphen) Zustande in den unlöslichen (krystallinischen) herrührt. Man thut gut, das Kalkwasser, welches

Wenn in einem kohlensäurehaltigen Wasser kohlensaures Natron oder Kali enthalten ist, oder überhaupt Alkalisalze, deren Säuren (z. B. Phosphorsäure) mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden, so tritt der Aetzkalk des Kalkwassers an die Säure und fällt mit dieser als unlösliches Salz nieder, dafür findet sich aber in der Lösung ein Aequivalent Aetzkali oder Natron. Man sollte nun denken, dass es für das Verschwinden der alkalischen Reaction ganz gleichgültig sein müsste, ob man ein Aequivalent Calciumoxyd oder Natriumoxyd etc. mit Oxalsäure neutralisirt; aber man täuscht sich. Der Vorgang ist folgender: In der Flüssigkeit befinden sich z. B. kohlensaurer Kalk suspendirt und Aetznatron in Lösung. Neutralisirt man das Aetznatron mit Oxalsäure, so kommen oxalsaures Natron und kohlensaurer Kalk mit einander in Berührung, diese zersetzen sich gegenseitig zu oxalsaurem Natron, welches wieder alkalisch reagirt. Neutralisirt man wieder mit Oxalsäure, so folgt der gleiche Process der Umsetzung wieder, man hat in kurzer Zeit wieder alkalische Reaction durch neugebildetes Natroncarbonat u. s. w. So kam es, dass z. B. im Selterswasser durch Kalkwasser gar keine Kohlensäure angezeigt wurde, als man unter zeitweisem gelinden Erwärmen so lange fort titrirte, bis sich auch nach einigem Stehen keine alkalische Reaction mehr in der Flüssigkeit einstellte. Das ging natürlich so lange fort, bis alle Kohlensäure unter Vermittelung des Natrons vom Kalk wieder entfernt, dieser in oxalsauren Kalk verwandelt und bis zuletzt auch das kohlensaure Natron in oxalsaures umgewandelt und somit alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit eliminirt war. Das Gelingen der Methode erheischt somit gebieterisch, *dafür zu sorgen, dass der einmal gebildete kohlensaure Kalk nicht durch in Wasser lösliche oxalsaure Salze zersetzt werden kann.*

Den Alkalien ähnlich wirkt die Bittererde. Bei Untersuchung der Luft auf Kohlensäure mittelst Kalkwasser konnten diese Erfahrungen natürlich nicht gemacht wer-

---

der Luft ihre Kohlensäure entzogen hat, erst nach 12stündigem Stehen zu titriren, um völlig sicher zu sein.

den, weil dort nur Kalk, Kohlensäure und Oxalsäure mit einander in Berührung kommen. Man hat vor dem Titriren krystallinischen kohlensauren Kalk als Niederschlag und Aetzkalk in Lösung. Neutralisirt man den überschüssigen Aetzkalk mit Oxalsäure, so treten nur frischgefällter oxalsaurer Kalk und kohlensaurer Kalk in Berührung, die keine Action auf einander auszuüben vermögen. Erzeugt man hingegen neutrale oxalsaure Bittererde, Natron etc. und bringt sie mit krystallinischem kohlensauren Kalke in Wasser suspendirt zusammen, so entsteht sofort eine Flüssigkeit, welche deutlich alkalische Reaction zeigt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen Curcumapapier*) legt.

Um diese Zersetzung des kohlensauren Kalks durch in Wasser lösliche oxalsaure Salze zu verhindern, genügt es, dem Kalkwasser neutrales Chlorcalcium beizumischen. In diesem Falle setzen sich beim Titriren die oxalsauren Alkalien sofort mit dem gelösten Chlorcalcium zu oxalsaurem Kalke und den entsprechenden Chlormetallen um, die nicht alkalisch wie die kohlensauren Salze, sondern neutral reagiren.

Die Gegenwart von Bittererde in unseren Trinkwässern erfordert eine weitere Rücksicht. Mischt man Kalkwasser mit einem bittersalzhaltigen Wasser, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag von Bittererdehydrat, welches in überschüssigem Kalkwasser so gut wie unlöslich ist. Erst wenn der Kalk beim Titriren neutralisirt ist, fängt das Bittererdehydrat sich langsam zu lösen an. Es ist sehr schwierig und zeitraubend, die im Niederschlage vorhandene Bittererde mit Oxalsäure genau zu neutralisiren. *Um diesen Niederschlag von Bittererdehydrat durch Kalkwasser zu verhindern, genügt es, dem zu prüfenden Wasser eine sehr*

*) Zur Bereitung eines guten empfindlichen Curcumapapiers muss man ein Fliesspapier verwenden, welches in seiner Asche keinen kohlensauren Kalk hinterlässt — am besten gutes sogenanntes schwedisches Filtrirpapier. Dieses Curcumapapier hat eine viel lichtere Farbe, als das mit kalkhaltigem Filtrirpapier bereitete.

geringe Menge eines Ammoniaksalzes, am besten Salmiak, zuzusetzen. Aus diesem Grunde darf man aber in dem Gemenge von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser den Uebergang des kohlensauren Kalkes aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil ein Verlust an Ammoniak zu besorgen wäre, sondern man muss denselben der Zeit überlassen.

Ich verfahre gewöhnlich so:

In einen Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Pfropfe gut verschliessbar ist, werden mit einer Pipette 100 C.C. Brunnenwasser gemessen. Diesem füge ich 3 C.C. einer neutralen nahezu gesättigten Chlorcalcium- und 2 C.C. einer gesättigten Salmiaklösung bei. Sodann werden 45 C.C. Kalkwasser von bekanntem Gehalt hinzugebracht, der Kolben mit einem guten Kautschukpfropfe verschlossen, umgeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. — Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 C.C. Von diesen nehme ich mit einer Pippette 50 C.C. heraus (die Flüssigkeit ist stets vollkommen klar), und titrire sie mit der Normaloxalsäure (1 C.C. Lösung = 1 Milligrm. Kohlensäure). Zur Titrirung der ganzen Menge braucht man natürlich 3 Mal so viel Oxalsäure als für 50 C.C. Am besten untersucht man 2 Mal 50 C.C. Der erste Versuch kann nie scharf ausfallen, weil man den Gehalt selbst nicht beiläufig kennt, und in der Regel aus Ungeduld über den Punkt der Neutralität hinaus kommt. Titrirt man aber nur Cubikcentimeterweise vorwärts, so erhält man den Gehalt beim ersten Versuche jedenfalls auf 1 Milligrm. Kohlensäure genau. Untersucht man nun neuerdings 50 C.C., so kann man sich gleich der gefundenen Grenze nähern und mit Hülfe eines Erdmann'schen Schwimmers auf $\frac{1}{10}$ Milligrm. Kohlensäure genau titriren. Das zweite Resultat, was entschieden das schärfere ist, legt man der Rechnung für die ganze Mischung zu Grunde.

Beispiel.

100 C.C. Brunnenwasser mit 3 C.C. Chlorcalcium- und 2 C.C. Salmiaklösung.

45 C.C. Kalkwasser, welches 42,3 C.C. Normaloxalsäurelösung zur Sättigung fordert.

50 C.C. der Mischung erfordern nach 12stündigem Stehen 9,1 C.C. zur Sättigung, 150 hätten somit 27,3 C.C. erfordert.

Es waren somit (42,3 minus 27,3) 15 Milligrm. Kohlensäure an das zugesetzte Kalkwasser getreten. 100 C.C. Wasser enthalten somit 15 Milligrm. (= 7½ C.C.) freie Kohlensäure.

Ich finde hier Gelegenheit mich darüber auszusprechen, was man bei Wasseranalysen gewöhnlich als freie Kohlensäure aufführt. Man rechnet gewöhnlich von der gefundenen Gesammtmenge Kohlensäure so viel als freie, als die gefundenen *einfach*-kohlensauren Salze nicht enthalten, manchmal rechnet man auch diejenige Menge als freie Kohlensäure, welche aus dem Wasser durch längeres Kochen entbunden werden kann. Meine Methode liefert Resultate im ersteren Sinne. Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, dass ein Theil dieser freien Kohlensäure doch eigentlich gebundene Kohlensäure ist in der Form doppeltkohlensaurer Salze. Streng genommen sollte man nur diejenige Menge als freie Kohlensäure rechnen, welche mit keiner metallischen Basis in Beziehung steht, welche nur vom Wasser absorbirt ist. Das Kalkwasser giebt uns ein Mittel ab, auch noch diese Unterscheidung — wenigstens sehr annähernd — zu machen. Ein Beispiel wird das Nähere erläutern. Ich habe ein destillirtes Wasser, welchem ich so viel Kohlensäure beigefügt habe, dass es in 100 C.C. 15 Milligrm. enthält. Auf der anderen Seite habe ich ein Brunnenwasser (z. B. aus kalkhaltigem Boden), welches nach der eben beschriebenen Methode gleichfalls in 100 C.C. 15 Milligrm. Kohlensäure zeigt. Das erstere (das destillirte) Wasser enthält ohne Widerrede die Kohlensäure im freien Zustande, das zweite Wasser kann aber möglicher Weise gar keine freie Kohlensäure im strengeren Sinne enthalten, es kann die gefundene Menge lediglich doppelt-kohlensauren Salzen (z. B. doppelt-kohlensaurem Kalke) angehören. Das Kalkwasser lässt dieses auch finden. Die doppelt-kohlensauren Salze in wässriger Lösung

reagiren vollkommen neutral. Zeigen sie alkalische Reaction, so rührt das von einem Verluste an Kohlensäure, von einer Beimengung von einfach- oder anderthalb-kohlensaurem Salze her. Jedenfalls reagirt der in Wasser gelöste doppelt-kohlensaure Kalk nicht sauer, wie die Kohlensäure, sondern vollkommen neutral. Zu 100 C.C. des eben erwähnten kohlensäurehaltigen destillirten Wassers kann ich noch 6 bis 6½ C.C. Kalkwasser setzen, ehe ein herausgenommener Tropfen auf empfindlichem Curcumapapier sofort einen deutlichen braunen Ring zeigt, während sich dieser bei dem Brunnenwasser, welches doch die gleiche Menge sogenannter freier Kohlensäure enthält, schon nach Zusatz von 1 C.C. Kalkwasser zeigen kann. Im letzteren Falle ist die Kohlensäure mit einem kohlensauren Salze zu doppelt-kohlensaurem Salze (z. B. doppelt-kohlensaurem Kalke) vereiniget. Ein Wasser, welches wirklich freie Kohlensäure enthält, muss einen proportionalen Zusatz von Kalkwasser vertragen, ehe es eine alkalische Reaction zeigt. Letztere wird eintreten, sobald so viel Kalkwasser zugesetzt ist, dass die Kohlensäure nicht mehr ausreicht, doppelt-kohlensauren Kalk zu bilden; denn der frischentstandene kohlensaure Kalk ist in Wasser löslich und reagirt deutlich alkalisch. Die Menge Kalkwasser, die man bis zur alkalischen Reaction zusetzen muss, auf doppelt-kohlensauren Kalk berechnet, giebt den Maasstab für die freie Kohlensäure im strengeren Sinne. Diese Bestimmungen fallen allerdings nicht mit der grossen Schärfe aus, wie die der Gesammtmenge der freien Kohlensäure im gewöhnlichen Sinne, aber ich kenne doch keine schärfere. Die Reaction leidet nämlich an dem Mangel, dass ein Tropfen einer Lösung von neutralem doppelt-kohlensauren Kalke auf Curcumapapier verdunstet, Kohlensäure entweichen lässt, und anfangs amorphen kohlensauren Kalk theilweise absetzt, so dass nach kurzer Zeit ein schwacher bräunlicher Ring sichtbar wird. Einige Uebung lässt aber bald diese Reaction von der momentan auftretenden des gelösten einfach-kohlensauren oder gar des Aetzkalkes mit hinlänglicher Bestimmtheit unterscheiden.

Hat man sehr kohlensäurereiche Wässer (Säuerlinge) zu untersuchen, so droht durch das Perlen derselben nicht nur Verlust an Kohlensäure, sondern sie lassen sich auch nicht gut mit Pipetten messen, da die Luftblasen nicht aus ihnen zu entfernen sind. In solchen Fällen verdünnt man das kohlensäurereiche Wasser mit ausgekochtem destillirten Wasser, bis es nicht mehr perlt und mit Pipetten gemessen werden kann. Bei Selterswasser z. B. wählt man einen Kolben, der bis zu einer Marke am Halse 300 C.C. fasst, misst in den Kolben 200 C.C. kohlensäurefreies destillirtes Wasser und lässt durch eine Glasröhre, die auf dem Boden des Kolbens mündet, so viel von dem Säuerlinge fliessen, bis das Ganze 300 C.C. beträgt. Diese Mischung, die also nur $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure des zu untersuchenden Wassers hat, verwendet man dann zu den Titrirungen.

VI.

Ueber den Respirations- und Perspirationsapparat im physiologischen Institute zu München.

Von

Prof. Dr. **Pettenkofer.**

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu München.)

Um die Mengen der Kohlensäure und des Wassers zu bestimmen, welche durch Haut und Lunge ausgeschieden werden, hat man mancherlei Wege eingeschlagen, die Methoden und die Resultate von Scharling, Vierordt, Valentin und Brunner, Regnault und Reiset, von Smith und Anderen sind jedem Physiologen und Chemiker hinlänglich bekannt. Was an allen bisherigen Methoden, die auf Menschen und grössere Thiere anwendbar waren, auszusetzen war, betrifft wesentlich zwei Um-

stände, dass nämlich der Grad der Genauigkeit der Methoden nicht durch Controlversuche mit bekannten Mengen Kohlensäure ermittelt worden, und dann dass die Menschen und Thiere unter mehr oder minder ungewohnten oder lästigen und somit nicht natürlichen Bedingungen bei den Versuchen zu athmen gezwungen waren. Schon seit Jahren beschäftigte mich der Gedanke, wie man es denn anzustellen habe, um die Kohlensäure, die ein in freier Luft, ohne Vermittelung irgend eines Apparates athmender und frei sich bewegender Mensch entwickelt, mit hinreichender Schärfe zu bestimmen. Die Untersuchungen von Bischoff und Voit über die Ernährung des Fleischfressers haben darauf hingeführt, dass die durch Haut und Lungen entweichende Kohlensäure nicht aus der Kohlenstoffdifferenz zwischen Einnahme durch die Nahrung und Ausgabe durch Harn und Koth unter Berücksichtigung des Körpergewichtes mit Sicherheit berechnet werden kann, weil durch Haut und Lungen zwei Unbekannte (Kohlensäure und Wasser) zugleich und in wechselnden Verhältnissen entweichen. Da nun die Nothwendigkeit vorlag, wenigstens *eine* der beiden Grössen direct zu bestimmen, so ging ich wieder an die gesuchte Lösung der Aufgabe. Bald sah ich ein, dass sie nur auf dem Wege gelingen kann, dass man einen Luftstrom von gemessener und constanter Stärke über einen Menschen führt und die Zunahme dieses Luftstromes an Kohlensäure und Wasser bestimmt.

Als ein Vorbild drängte sich mir alsbald etwas Aehnliches wie ein Zimmerofen auf. So lange der Kamin zieht, geht kein Rauch zu den Fugen und der Thüre des Ofens heraus, sondern es drückt die Luft von aussen allseitig in den Ofen hinein, um nach dem Kamine zu gelangen. Wenn in dem Rohre, welches den Rauch vom Ofen nach dem Kamine führt, eine genaue Messung der in ihm sich bewegenden Luftmenge möglich ist, wenn ferner die Zusammensetzung der in den Ofen ein- und aus demselben austretenden Luft an einem Bruchtheile derselben mit Genauigkeit ermittelt werden kann, so hat man alle Factoren in der Hand, welche man braucht zu bestimmen, was sich bei der Verbrennung im Ofen dem Luftstrome beimischt.

Ich arbeitete ein Project aus, wo in einem grösseren Zimmer die Stelle des Ofens ein kleines Zimmer aus Eisenblech vertritt, das ich Salon nennen will, von 8 Fuss bayerisch Raum nach allen Seiten, mit einer eisernen Thüre, mit Oberlicht und Seitenfenstern. Die Fenster sollten möglichst luftdicht eingekittet und die Wände und die Decke möglichst luftdicht genietet werden. Die Thüre bekam bewegliche Oeffnungen, um der Luft den Eintritt auch an anderen Punkten als den Fugen der Thüre nach Bedürfniss zu ermöglichen. Auf der der Thüre entgegengesetzten Seite gehen zwei Oeffnungen, eine unten die andere oben in zwei Rohrleitungen ausserhalb des kleinen Zimmers in ein einziges weiteres Rohr über, in welchem die Luft nach demjenigen Theile des Apparates strömt, welcher die Function des Zugkamines hat. Dieser Theil, welcher in einem anderen Raume des Hauses als der ist, in dem das eiserne Zimmer steht, aufgestellt werden konnte, besteht aus zwei Saugcylindern mit Klappenventilen, die in beliebiger Hubhöhe von einem starken Uhrwerke gleichmässig bewegt werden. Das fallende Gewicht des Uhrwerkes wird von einer kleinen Dampfmaschine jeden Augenblick beständig wieder in dem Maasse aufgezogen, als es sinkt. Hierdurch lässt sich eine beliebige constante Strömung der Luft durch die Thüre des eisernen Zimmers nach den Saugcylindern erhalten. Die Luft kann aber nicht nach den Saugcylindern gelangen, ohne zuvor durch einen continuirlich wirkenden Messapparat zu gehen. Für diesen Zweck habe ich eine grosse Gasuhr oder Stationsgasmesser gewählt, und zwar von einer Dimension, dass 3000 engl. Cubikfuss in der Stunde noch genau damit gemessen werden können*).

Um einen Bruchtheil der durch die Oeffnungen der Thüre und sonstige etwaige Undichtigkeiten des Apparatzimmer ein- und durch das vereinigte Rohr aus demselben

*) Bei Ausarbeitung der verschiedenen mechanischen Details hat mich mein Freund L. A. Riedinger und dessen technischer Director der Maschinenfabrik in Augsburg, Herr Stotz in ebenso theilnehmender als erspriesslicher Weise unterstützt.

nach der Gasuhr abströmenden Luft zu untersuchen und aus der gefundenen Differenz im Wasser- und Kohlensäuregehalte die im Apparat hinzugekommenen Mengen berechnen zu können, sind zwei Aspiratoren thätig, die gleichmässig jeder einen stets gleichen aliquoten Theil Luft ansaugen. Das Wasser der Luft wird auf bekannte Weise durch Schwefelsäure absorbirt und gewogen, die Kohlensäure wird dadurch bestimmt, dass die Luft in feinen Bläschen durch eine bestimmte Menge Kalkwasser von bekanntem Gehalte gesogen und das Kalkwasser zuletzt wieder auf seinen Gehalt an Aetzkalk durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure untersucht wird, ganz ähnlich wie ich es schon bei anderer Gelegenheit angegeben habe.

Um von der im eisernen Zimmer (Salon) des Apparates zurückbleibenden Luft zuletzt eine Probe nehmen zu können, wird mit dem Abzugsrohre eine Saug- und Druckpumpe in Verbindung gesetzt, mit deren Hülfe Flaschen von 6 bis 8 Litern Inhalt mit Luft gefüllt und diese mit Kalkwasser auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft werden kann. Die nämliche Pumpe dient auch dazu, um während eines Versuches die Schwankungen der Kohlensäure im Luftstrome zu verschiedenen beliebigen Zeiten kennen zu lernen. Hierbei ist eine Einrichtung getroffen, welche gestattet, beliebig viele und beliebig grosse Proben zu nehmen, ohne einen Verlust an Luft für die Messung des ganzen Stromes zu erleiden. Man verbindet nämlich mit der Pumpe luftdicht eine Flasche, und ersetzt deren Luft durch längeres Pumpen vollständig durch Luft aus dem Abzugsrohre. Die aus der Flasche fortgedrückte Luft lässt man nicht ins Freie entweichen, sondern führt sie in einem Kautschukrohr wieder in den Strom, der nach der Gasuhr geht, an der Stelle natürlich, wo die Bestimmungen der Kohlensäure nicht mehr davon afficirt werden können, hinein; man stellt also eine Flasche mit beliebiger Luft unter, und nimmt eine Flasche mit Luft aus dem Apparate dafür weg.

Damit der Luftstrom aus dem grossen Gasmesser kein Wasser durch Verdunstung entführen kann, geht die

Luft, ehe sie in den Gasmesser eintrirt, zuvor durch einen stehenden Cylinder, der mit feucht zu haltenden Bimsteinstücken gefüllt ist.

Wo die Luft aus diesem Befeuchtungsapparate austritt, ist im Rohre ein Psychrometer angebraeht, um die Temperatur und die Feuchtigkeit der Luft ersehen zu können, mit welcher sie in die Gasuhr eintritt und gemessen wird. Ebenso ist in der Leitung vor dem Befeuchtungsapparate ein Psychrometer und mehrere Röhrenansätze zum Herausnehmen von Luftproben u. s. w. angebracht.

Nachdem ich mein ausgearbeitetes Project dem Präsidenten der Academie Baron v. Liebig und einigen anderen Fachgenossen mitgetheilt, wendete ich mich an die naturwissenschaftlich-technische Commission der Academie. Auf einen von derselben erstatteten Bericht, dem genaue Kostenvoranschläge beilagen, bewilligte Seine Majestät aus seiner Privatcasse die Summe von 4000 fl. zur Herstellung dieses Respirationsapparates. Ich folge nur dem Zuge des Herzens und dem Gefühl der Pflicht Aller, welchen die Physiologie des Stoffwechsels wichtig erscheint, wenn ich bei der Gelegenheit, wo ich der Academie die erste Mittheilung von dem nun vollendeten und erprobten Apparate mache, den tiefgefühltesten Dank gegen Seine Majestät den König Max II. von Bayern, den grossmüthigen Beschützer und einsichtsvollen Beförderer der Wissenschaften ausspreche.

Der ganze Apparat wurde diesen Winter über aufgestellt; seit Mai habe ich mich mit seiner Prüfung in jeder Hinsicht befasst, und kann nun ihn selbst und die dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden als fertig und zweckmässig erklären. Worauf zuletzt Alles ankam, war der Nachweis, dass die im Salon des Apparates entwickelten Mengen Kohlensäure wirklich mit der erforderlichen Genauigkeit wieder gefunden und bestimmt werden können, eine Controle, welche bei allen bisherigen Respirationsapparaten unterblieben ist. — Nachdem ich durch mancherlei Versuche alle Einflüsse des Apparates und der Methoden auf die Genauigkeit des Re-

sultates kennen gelernt hatte, wählte ich eine gute Sorte Stearinkerzen, und bestimmte ihren Kohlenstoffgehalt durch Elementaranalyse. Sie lieferten nach drei gut übereinstimmenden Verbrennungen, wozu das Material stets von einer anderen Kerze genommen war, auf 100 Gewichtstheile im Mittel 291 Gewichtstheile Kohlensäure, so dass man auf 1 Grm. Stearin 1484 C.C. Kohlensäure rechnen kann, das Gewicht eines Liters Kohlensäure bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilberdruck zu 1,987 Grm. genommen. Wenn die Saugcylinder des Apparates und gleichzeitig die Aspiratoren für Analyse der Luft im Gange waren, wurde im Salon eine gewogene Kerze von aussen angezündet, und bevor man den Versuch beendigen wollte, von aussen auch wieder ausgelöscht und später gewogen.

Die durch Verbrennung der Kerze gebildete Kohlensäure muss sich theils in der durch die grosse Gasuhr gegangenen Luft und theils in der im Salon zurückbleibenden finden. Der Kohlensäuregehalt der durch die Gasuhr gegangenen Luft wird ermittelt, indem man, wie schon erwähnt, so lange die Luft strömt und gemessen wird, aus dem Strome vom Salon nach der Gasuhr ohne Unterbrechung einen stets gleichen aliquoten Theil (in der Minute etwa 100 C.C.) durch Kalkwasser gehen lässt. Den Kohlensäuregehalt der im Salon zurückbleibenden Luft bestimmt man auf die Weise, dass man nach gehöriger Mischung der Luftschichten in demselben durch einen von aussen bewegten Fächer mit der Pumpe am Abzugsrohre zwei oder mehrere Flaschen von 6—8 Litern Inhalt füllt mit Kakwasser untersucht und auf den bekannten Cubikinhalt des Salons berechnet. Erst nachdem diese Flaschen gefüllt sind, darf man den Salon betreten, um die Kerze herauszunehmen und zu wägen.

Da die durch die Gasuhr gegangene und im Salon zurückgebliebene Luft aber nicht blos die Kohlensäure enthält, welche von der im Salon verbrannten Kerze herstammt, sondern auch jenen Theil, welchen die Luft bereits enthielt, als sie von aussen in den Salon einströmte, so muss der Kohlensäuregehalt der einströmenden Luft in Abzug gebracht werden. Dieser wird aus dem Versuche

bekannt, bei welchem die einströmende Luft auf ganz gleiche Weise und in möglichst gleicher Menge aspirirt und untersucht wird, wie die abströmende. — Man rechnet somit nur mit der Differenz im Kohlensäuregehalte zwischen innen und aussen, und gerade dieses macht die Bestimmungen exact, weil alle constanten Fehler der Methode dadurch eliminirt werden.

Selbstverständlich ist, dass alle gemessenen Luftmengen unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Luftdruckes auf das übliche Normale reducirt werden.

Ich wage nicht die Aufmerksamkeit der Classe für alle nöthigen Einzelheiten des Apparates oder eines Versuches in Anspruch zu nehmen, ich muss diese und ihre Begründung einer längeren Abhandlung in den Schriften der technischen Commission versparen und erlaube mir hier nur noch die Resultate dreier quantitativer Versuche summarisch mitzutheilen.

I.

Während eines Versuches, der 184 Minuten dauerte, verbrannten 25,210 Grm. einer Stearinkerze, wodurch 36,921 Liter Kohlensäure entstehen mussten. Während der Versuchsdauer gingen 49722 Liter Luft durch die Gasuhr. Aus der Differenz im Kohlensäuregehalte dieser Luft und der von aussen in den Apparat einströmenden ergaben sich hierfür 31,623 Liter Kohlensäure. Auf den Rückstand im Salon kamen noch 5,922 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 0,6 Liter oder $1\frac{1}{2}$ p.C. zu viel gefunden.

II.

Der Versuch dauerte 215 Minuten, es verbrannten 33,776 Grm. Stearinkerze, was 49,510 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 58554 Liter Luft mit 41,690 Litern Kohlensäure; im Salon blieben 8,019 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 0,19 Liter oder um 0,4 p.C. zu viel gefunden.

III.

Der Versuch dauerte 188 Minuten, es verbrannten 27,513 Grm. Stearinkerze, was 40,298 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 50680 Liter Luft mit 33,347 Litern Kohlensäure, im Salon waren noch 7,328 Liter Kohlensäure geblieben. Es wurden somit 0,277 Liter oder 0,6 p.C. zu viel gefunden.

Man sieht, dass das Ergebniss der Versuche sehr nahe mit der Theorie zusammenstimmt, besser sogar, als man es bei den grossen Dimensionen des Apparates und der grossen Verdünnung der Kohlensäure im Voraus erwarten möchte. Die Genauigkeit ist jedenfalls vollkommen genügend für den Zweck, und durch andere Versuche habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die wesentliche Quelle der noch vorhandenen geringen Unsicherheit die Bestimmung der im Salon zurückbleibenden Kohlensäure ist, welche nicht mit der wünschenswerthen Schärfe ausgeführt werden kann. Wenn die im Salon zurückbleibende Kohlensäure mehr als $\frac{1}{5}$ der Menge beträgt, welche in dem durch die Gasuhr gegangenen Strome enthalten ist, so wird die Unsicherheit im Ganzen schon sehr merklich, sie kann bei $\frac{1}{3}$ und darüber, selbst 7 und 8 p.C. betragen. Als Beleg führe ich noch zwei mit diesem Fehler behaftete Versuche an:

a) Der Versuch dauerte 157 Minuten, es verbrannten 21,485 Grm. Stearinkerze, was 31,465 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 42862 Liter Luft mit 21,56 Litern Kohlensäure, im Salon blieben noch 7,57 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 1,82 Liter oder $5\frac{3}{4}$ p.C. zu viel gefunden.

b) Der Versuch dauerte 108 Minuten, es verbrannten 16,129 Grm. Stearinkerze, was 23,621 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 29626 Liter Luft mit 15,02 Litern Kohlensäure, im Salon blieben 6,73 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 1,87 Liter Kohlensäure oder 8 p.C. zu wenig gefunden.

Auf diese und noch andere Versuche gestützt kann ich mit Sicherheit annehmen, dass bei einer Dauer des Versuches, wo mehr als $\frac{4}{5}$ der entwickelten Kohlensäure in den Luftstrom zwischen Salon und Gasuhr übergehen keine grösseren Unsicherheiten als 1, höchstens 2 p.C. zu befürchten sind. Da bei Versuchen mit Menschen und Thieren die Dauer auf 12 und 24 Stunden ausgedehnt werden kann, so ist die Hoffnung nicht ungegründet, dass man noch eine grössere Schärfe erreichen wird. Ich hätte gern einen Controlversuch mit Kerzen 24 Stunden lang fortgesetzt, die Aspiratoren zur Untersuchung der Luft, die mir gegenwärtig zu Gebote stehen, functioniren aber nur 5 Stunden lang ohne Unterbrechung. — Diesem Mangel wird binnen Kurzem durch einen kleinen Pumpapparat abgeholfen sein, welcher mit den grossen Saugcylindern im Maschinenhause verbunden, so lange einen beliebigen stets gleichen Theil der Luft innerhalb und ausserhalb des Apparates zur Untersuchung bringen wird, als der Luftstrom im Gange bleibt, das heisst, so lange überhaupt ein Versuch dauert.

Am Schlusse erlaube ich mir noch besonders hervorzuheben, dass der Respirations- und Perspirationsapparat im physiologischen Institut dahier der erste ist, in welchem ein Befinden unter normalen Umständen möglich ist, Menschen können ebenso darin leben, wie in einem gutgelüfteten Wohnzimmer, worin sie sich frei bewegen, arbeiten, essen und schlafen können, wie sie es sonst gewohnt sind. Durch ein bewegliches Fenster an der Thür des Salons können Speisen und andere Dinge ein und ausgebracht werden, ohne dass man zu befürchten hat, den Versuch zu stören, gerade so unbedenklich als man in einem Zimmerchen — vorausgesetzt, dass der Zug im Kamine in Ordnung ist, die Ofenthüre aufmacht, um nachzuschüren, oder Asche auszuziehen, ohne dass Rauch herausschlägt. Der ausserhalb des Salons Befindliche, einen Versuch Beaufsichtigende stört durch seine Respiration etc. nicht im Mindesten das Resultat; denn der Kohlensäuregehalt der in den Salon einströmenden Luft wird ja fortwährend durch einen von den beiden Unter-

suchungsapparaten controlirt und kann somit in Abzug gebracht werden. Ich habe nie Bedenken getragen, Cigarren zu rauchen, während ein Controlversuch im Gange war, oder Besuche zu empfangen, welche gleichfalls rauchten u. s. f., ich wusste ja, dass die Veränderungen der Luft ausserhalb des Salons ganz auf gleiche Weise und mit derselben Exactheit ermittelt werden, wie die Veränderungen im Salon; da man nur mit der Differenz rechnet, ist es gleichgültig, ob diese grösser oder kleiner ist, wenn sie überhaupt nur mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Bei den Controlversuchen mit Kerzen habe ich bisher einen Luftwechsel von etwas mehr als 11 englischen Cubikfuss (circa 314 Litern) per Minute angewendet. In den Salon, der etwas über 12000 Liter fasste, strömte somit in einer Stunde weit mehr als sein eigener Inhalt frische Luft ein. Durch Vergrösserung der Hubhöhe der Saugcylinder, welche von der Maschine bewegt werden, kann der Luftwechsel noch um das Vierfache verstärkt werden, ohne dass dadurch im Geringsten ein fühlbarer Luftzug im Salon wahrgenommen wird, ausgenommen in unmittelbarer Nähe (4 bis 6 Zoll) an den Einströmöffnungen der Salonthüre. Diesen Oeffnungen gegenüber ist der Querschnitt des Salons doch ein so bedeutender, dass die Geschwindigkeit der Luftbewegung im Salon selbst eine unfühlbare werden muss, wenn sie auch unmittelbar an den engen Oeffnungen gefühlt wird. Selbst bei der grössten Hubhöhe der Saugcylinder, die einer Ventilation von 3000 englischen Cubikfuss in der Stunde entspricht, brennt ein Licht in der Mitte des Salons noch vollkommen ruhig.

Dass an den Oeffnungen der Salonthüre die Geschwindigkeit der eintretenden Luft grösser ist als die Geschwindigkeit der Diffusion, mit anderen Worten, dass kein Verlust an Kohlensäure durch Diffusion zu befürchten ist, wurde einfach dadurch constatirt, dass während die Maschine im Gang war, im Salon ein penetrant riechender Rauch erzeugt und beobachtet wurde, ob an den Fugen der Thür von aussen der Geruch bemerklich würde.

Nachdem dieser Versuch wiederholt mit negativem Resultate gemacht worden war, konnte man schon a priori beruhigt sein, dass keine im Salon entwickelte Kohlensäure verloren gehen kann, was auch die quantitativen Bestimmungen vollkommen bestätigen.

Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass mit diesem Apparate alle Fragen der Thier- und Pflanzenphysiologie, so weit sie sich auf eine Vermehrung oder Verminderung der Kohlensäure und des Wassers in der Luft beziehen, auf exacte Weise und unter ganz natürlichen Umständen beantwortet werden können.

VII.

Eigenthümliche Reaction der Untersalpetersäure gegenüber dem Kupferoxydul.

Von

E. Lenssen.

Bekanntlich geben die Eisenoxydulsalze mit einzelnen Oxyden des Stickstoffs eine sonderbare Farbenreaction. Man hat angenommen, dass das Eisenoxydul mit dem Stickoxyd zu einer tiefschwarzen Verbindung zusammentrete. Ich beobachtete an dem Kupferoxydul ein ganz ähnliches Verhalten. — Versetzt man die ziemlich verdünnte, stark mit Salzsäure versetzte Lösung des Kupferchlorürs (erhalten durch Kochen von metallischem Kupfer mit rauchender Salzsäure) mit einem Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so entsteht eine tief indigoblaue Reaction von prächtiger Farbenintensität. Anstatt der rothen rauchenden Salpetersäure kann man mit gleichem Erfolge eine Lösung von salpetrigsaurem Kali anwenden. Die Reaction hat jedoch als Reagens auf Kupferoxydul nur einen beschränkten Werth, zumal da bei verdünnten Kupferlösungen dieselbe sich zuletzt mit der blauen Farbe

der Kupferoxydsalze identificirt. Beim Erhitzen, auf Zusatz von Alkali (NH_3, NaO und $NaOCO_2$) wird die Reaction zerstört. Duch Ammon kann man im oberen Theil des Reagensglases die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks erzeugen, während im unteren Theile die indigoblaue Farbe des Cu_2O, NO_4 (?) noch vorhanden ist, beide durch eine wasserhelle Schicht getrennt. — Zur Erkennung der Untersalpetersäure dürfte der Reaction ein grösserer Werth zuerkannt werden. Eine Lösung von Kupferchlorür zeigt noch geringe Mengen von Untersalpetersäure an. Die Reaction muss auch hier in stark salzsaurer Lösung und mit einem gewissen Ueberschuss von Kupferchlorür vorgenommen werden.

Die Salzsäure lässt sich durch starke Schwefelsäure ersetzen: Man mischt 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 1 Vol. Wasser. Nach dem Erkalten fügt man die Substanz, welche auf Untersalpetersäure geprüft werden soll, in kleiner Menge zu, so dass die Säure dadurch nur unwesentlich verdünnt wird. Ueberschichtet man diese Flüssigkeit nun ganz vorsichtig mit einer salzsauren Kupferchlorürlösung, so entsteht an der Berührungsfläche sofort die blaue Reaction.

Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, welcher Sauerstoffverbindung des Stickstoffs die Reaction auf Eisen und Kupferoxydulsalze eigentlich zuzuschreiben ist. Peligot giebt an, dass bei den Eisensalzen die schwarze Färbung aus einer Verbindung von 4 Aeq. FeO mit 1 Aeq. NO_2 bestehe. Ich überzeugte mich jedoch bald, dass diess auf einem Irrthum beruhen müsse, denn leitet man reines Stickoxydgas durch eine frisch bereitete Eisenoxydullösung, die durch Kohlensäure von der Atmosphäre abgesperrt ist, so tritt auch nicht die geringste Färbung ein; erst durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs, entsteht die braunschwarze Farbenerscheinung, und zwar von oben nach unten in der Flüssigkeit sich fortpflanzend. Ich beobachtete bei dem Kupferchlorür ganz dasselbe.

Meine weiteren Versuche haben mir sodann gezeigt, dass alle Flüssigkeiten, welche Untersalpetersäure enthal-

ten, auch unmittelbar die Reaction mit Eisenoxydul- und Kupferoxydulsalzen erzeugen. Die Untersalpetersäure darf aber vorher nicht mit Wasser verdünnt werden, so dass ein vorhergehendes Zerfallen derselben in NO_2 und NO_5 durchaus nicht stattfinden kann. Es ergiebt sich hieraus auch ein innerer Grund, wesshalb man die Reaction in verdünnten Flüssigkeiten nicht erzeugen kann, und erklärt sich ferner auch die praktische Erfahrung, wesshalb concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure das Eintreten der Reaction erleichtern, indem diese Säuren bekanntlich das Entmischen der Untersalpetersäure durch Wasser aufheben oder verzögern.

VIII.
Chemische Notizen.

Von
Alexander Müller.

(No. 1—3 aus *Kgl. Vetensk. Akad. Förhandl.* Stockholm, Novbr. 1859.)

1) Darstellung von Barythydrat mittelst Zinkoxyd.

Die Bereitung von Barythydrat aus Schwefelbaryum mittelst Kupferoxyd ist theuer und im Kleinen beschwerlich; ich habe darum das billige und jetzt überall ziemlich rein käufliche Zinkoxyd statt des Kupferoxyds anzuwenden versucht und befriedigende Resultate erzielt.

Die Arbeit wird wie gewöhnlich ausgeführt, doch halte man einen kleineren Theil der Schwefelbaryumlösung zurück, um damit das Zinkoxyd ausfällen zu können, welches, wenn überschüssig zugesetzt, in dem Barytwasser gelöst worden ist.

Vielleicht auch dürfte es gerathen sein, die letzten Antheile Schwefelbaryum durch Kupferoxyd (aus unmittelbar zugesetztem Kupfervitriol) zu zersetzen, da ein Ueber-

schuss des letzteren sich durch Blaufärbung der Barytlösung leicht verräth.

Hat sich dem Barytsulfuret durch Oxydation eine thionige Säure beigemischt, so glühe man das daraus dargestellte rohe Barythydrat mit etwas salpetersaurem Baryt und filtrire dann die reine Barytlösung vom gebildeten Sulfat.

2) Umsetzung der Alkalisulfate mit Erdcarbonaten.

Bei Digestion von Erdsulfaten mit Alkalicarbonaten entstehen Erdcarbonate und Alkalisulfate, das Ammoniak macht in so weit eine Ausnahme, als das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Sulfat bei Erwärmung oder Verdunstung mit Erdcarbonaten eine Rückzersetzung erleidet.

Wenn dagegen die Digestion bei Gegenwart freier Kohlensäure in der Kälte vorgenommen wird, bildet sich aus den Erdcarbonaten und Alkalisulfaten immer eine grössere Menge Erdsulfat und Alkalibicarbonat.

Um sich von dieser Reaction zu überzeugen, leite man in ein Gemenge von fein gepulvertem kohlensauren Kalk, schwefelsaurem Alkali und Wasser, freie Kohlensäure, filtrire die Lösung und koche sie ein; man erhält so eine schwache Fällung von kohlensaurem Kalk und eine stark alkalische Lösung von Alkalicarbonat. Bei Anwendung von Ammoniaksulfat muss natürlich die Abdampfung in einer Retorte geschehen und man erhält so kohlensaures Ammoniak im Destillat.

Ich wage keine Behauptung über den Grund genannter Reactionen aufzustellen; man könnte anführen, dass die Summe der Verwandtschaftskräfte incl. der Cohäsion für Erdsulfat und Alkalibicarbonat grösser ist als für Erdcarbonate, Alkalisulfate und freie Kohlensäure, doch wollen wir uns begnügen zu sagen, dass die vorhandenen Agentien das Bestreben haben, die nach ihren eigenthümlichen Anziehungskräften möglichen Combinationen einzugehen und so ein Gleichgewicht derselben herzustellen.

Obwohl eine totale Umsetzung in Erdsulfat und Alkalibicarbonat von mir nicht erreicht worden ist, so scheint mir doch die Reaction von Bedeutung für Geologen und Pflanzenphysiologen, indem sie die Entstehung von kohlensaurem Alkali aus den Sulfaten in der Erde überall erklärt, wo sich kohlensaurer Kalk und kohlensäurehaltiges Wasser findet.

Zumal für die Ernährungslehre der Pflanzen dürfte die Reaction von Wichtigkeit sein, indem sie erklärt, wie Alkalisulfate in den Pflanzenkörper übergehen und zu dessen Bildung beitragen können, ohne die Schwefelsäure mit sich zu nehmen; die Wurzeln haben nur das Bicarbonat zu absorbiren, was im Erdboden fortwährend aus dem Sulfat in fortdauernder Wiederherstellung des zerstörten chemischen Gleichgewichts bereitet wird*).

Es scheint mir ein guter Theil der Wirkung, welche eine Gypsdüngung unter gewissen Umständen ausübt, durch die mitgetheilte Reaction bedingt zu sein, wie ich das bereits vor 5 Jahren in Prof. E. Stöckhardt's Zeitschrift für deutsche Landwirthe ausgesprochen habe, ohne doch die Reaction selbst näher zu berühren.

3) Benutzung des Barythydrats bei Pflanzenaschenanalysen.

Zur Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen habe ich mich seit einer Reihe von Jahren folgender Methode bedient:

Die salzsaure Lösung der Asche versetzt man mit so viel Schwefelsäure, dass die Alkalien wenigstens zum Theil, die übrigen Basen aber vollständig damit gesättigt werden könnten, bringt fast zur Trockne, nimmt den Rückstand wieder mit Wasser auf und macht das Filtrat durch Barytwasser schwach basisch. Der entstehende Nieder-

*) Ein ähnliches Verhalten als es bei der Zutheilung der Pflanzennährstoffe überhaupt durch die Absorptionskraft der Ackererde statt hat, wo ein Gleichgewicht zwischen Gehalt der Bodenfeuchtigkeit an gelöster und Gehalt der Erde an absorbirter Nahrung sich fortwährend wiederherstellt, wie oft es auch durch die Absorptionskraft der Pflanzenwurzel gestört wird.

schlag wird filtrirt, das Filtrat aber völlig mit Baryt ausgefällt. Man filtrirt abermals und sättigt das Filtrat mit Kohlensäure mit schliesslicher Aufkochung, wodurch man die Alkalien rein als kohlensaure oder salzsaure erhält. Die Reactionen sind einfach: die erste Fällung enthält hauptsächlich die schwächeren Basen und Erdphosphate, nebst etwas Barytphosphat; die zweite Kalk, Magnesia und Barytsulfat, die dritte Barytcarbonat mit Spuren von Kalk und Magnesia. Man ersetzt also die gebräuchlichen Glühungen durch Filtrirung.

Will man alle Bestandtheile in einer Aschenportion bestimmen, so verdampfe man die salzsaure Lösung erst für sich, versetze den wässrigen Auszug des verbleibenden Rückstandes mit Schwefelsäure und verdampfe noch einmal (zur Verjagung frei gewordener Salzsäure), ehe Baryt zugesetzt wird.

4) Bestimmung der Alkalien in Ackererden.

Aus der salzsauren Lösung der Ackererden, welche neben viel Thonerde und Eisenoxyd nur wenig Kalk, Magnesia und Alkalien enthält, finde ich für vortheilhaft, nach Ausfällung der schwachen Basen durch Ammoniak, die salmiakreiche Lösung mit Salpetersäure in einem schwer schmelzbaren Glaskolben bis zur Zerstörung des Ammoniaks zu verkochen, dann in einer Schale erst für sich, darauf mit Oxalsäure zur Trockne zu bringen, gelind zu glühen und den Rückstand mit Wasser wieder aufzunehmen. In Lösung hat man die Alkalien, zum Theil als Carbonate, der Rückstand enthält Kalk, Magnesia und etwas Thonerde, die wie gewöhnlich zu scheiden sind.

Bei Gegenwart von viel Kalk fälle man diesen erst mit Oxalsäure und verfahre dann wie angegeben.

5) Bestimmung der Phosphorsäure in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden und Aschen.

Die salzsaure Lösung (nach Entfernung der Kieselsäure eventualiter Schwefelsäure) wird in eine essigsaure

verwandelt und wenn nöthig mit ausreichendem Zusatz von essigsaurem Eisenoxyd (bis zur Rothfärbung der Lösung), bis zur Entfärbung gekocht und warm filtrirt. Der Niederschlag enthält alles Eisen und alle Phosphorsäure mit mehr oder weniger Thonerde, ein Theil der letzteren bleibt in Lösung und wird wie gewöhnlich von den übrigen Basen getrennt.

Im Eisenniederschlag bestimmt man das Eisen durch Titrirung, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak und berechnet die Thonerde aus dem Verlust.

Was die Vollständigkeit der Phosphorsäureabscheidung aus thonerdehaltiger essigsaurer Lösung betrifft, hat mein Assistent, Dr. Eisenstuck, einige Versuche angestellt. Bei Mischungen von 1 Atom Eisenoxyd, 1 Atom Phosphorsäure und $2\frac{1}{2}$ Atom Thonerde, von 1 Atom Eisenoxyd, $\frac{1}{10}$ Atom Phosphorsäure und $2\frac{1}{2}$ Atom Thonerde, sowie endlich von 1 Atom Eisenoxyd, 1 Atom Phosphorsäure und $\frac{1}{5}$ Atom Thonerde konnte E. im Filtrat von dem aus essigsaurer Lösung kochend erzeugten Niederschlag Phosphorsäure nicht auffinden.

IX.

Kleine chemische Notizen.

Von

J. G. Gentele.

1) Darstellung von Natronalaunen.

Den Chromoxydnatronalaun und den Eisenoxydnatronalaun kann man auf folgende Weise krystallisirt erhalten. Man löst 1 Aeq. Alaunerdenatronalaun in wenig Wasser auf, ebenso 1 Aeq. Chromoxydkalialaun in viel kaltem Wasser, ohne alle Anwendung von Wärme. Man vereinigt alsdann beide Lösungen. Es fällt sogleich ein Theil gewöhnlicher blassröthlich gefärbter Kalialaun heraus;

ein anderer Theil setzt sich bei freiwilligem Abdunsten der Flüssigkeit in grossen Krystallen ab. Wenn die Flüssigkeit durch freiwilliges Verdunsten nur noch einen kleinen Raum einnimmt, giesst man eine Schicht Alkohol darüber ohne sie zu mischen, und setzt in einen kalten Raum, worauf nach einiger Zeit der Natronchromalaun in Oktaëdern anschiesst. Der Vorgang ist:

$$Cr_2O_3,3SO_3 + KO,SO_3 + 24HO +$$
$$+ Al_2O_3,3SO_3 + NaO,SO_3 + 24HO =$$
$$Al_2O_3,3SO_3 + KO,SO_3 + 24HO +$$
$$+ Cr_2O_3,3SO_3 + NaO,SO_3 + 24HO,$$

also doppelte Affinität zwischen Salzen.

Der Natronchomalaun ist nicht roth wie der Kalichromalaun, sondern grün. Er verwittert leicht.

Auf ganz dieselbe Weise erhält man den Natroneisenalaun krystallisirt. Er ist ungefärbt und verwittert ebenfalls.

2) Eigenthümliches Verhalten des Chlors.

Zur Darstellung gewisser Porcellanfarben bedurfte ich eines Quantums Kobaltchlorür und Zinnchlorür. Um ersteres zu erhalten, wurden einige Pfunde Kobaltoxyd $Co_2O_3 + CO$ oder Co_3O_4 mit Salzsäure übergossen, und weil hierbei eine langsame und lästige Chlorgasentwickelung stattfindet, wurde sogleich das nöthige granulirte Zinn zugefügt, um zugleich auch das Zinnchlorür zu erhalten ($Co_3O_4 + Sn + 4HCl = 3CoCl + SnCl + 4HO$.) Indessen zeigte sich in dem in einem Steinkruge enthaltenen Gemische, das in einer Ecke des Laboratoriums stand, eine so starke Chlorentwickelung, dass ich genöthigt war, den Krug auf den Hofraum zu bringen; hier wo die Sonne gerade schien, explodirte jede einzelne aufgestiegene Blase sobald sie an der Oberfläche angelangt war, woraus hervorgeht, dass das Chlor das Zinn nicht angriff; dass das Zinn wie gewöhnlich von HCl unter H-Entwickelung gelöst wurde; dass H und Cl beide im *status nascendi* sich treffend, sich nicht vereinigten aber sogleich unter Mitwirkung des Lichtes.

3) Krystallisirtes mangansaures Natron.

Ein Tiegel mit gepulvertem Braunstein und gleich viel rohem Natronsalpeter wurde in der Muffel eines Steingutofens einem Brande ausgesetzt (16stündiger steigender Erhitzung, die bis zu hellem Rothglühen geht). Die geschmolzen gewesene Masse war schwarz. Sie wurde gröblich zerstossen, in einer Porzellanschale geradezu mit Wasser im Sandbade aufgekocht und die grüne Lösung auf einem Glastrichter durch Glaspulver filtrirt, wo viel Rückstand blieb, der das Ansehen von Eisenoxydhydrat hatte. Die concentrirte Flüssigkeit an das Fenster gesetzt, wo die Temperatur des Nachts unter den Gefrierpunkt fallen konnte, war morgens über die Hälfte krystallisirt. Die Krystalle waren fast farblos, nicht so stark grünlich wie gefällter Eisenvitriol, hatten die strahlige Form des Glaubersalzes und waren

$$NaO, MnO_3 + 10\ aq.$$

Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich immer etwas und die Lösung ist grün. Man kann sie nur auf Ziegelsteinen oder Porcellanbisquit nicht auf Papier etc. trocknen, auf welchem sie sogleich gelbbraun werden.

4) Phosphorsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd.

Im Handel kommen unter den Porcellanfarben, welche auf der Glasur angewendet werden, blaue Farben vor, wovon die eine Sorte nach dem Aufbrennen stets einen rothen smalteblauen Ton behält, die andere rein blau ist. Von beiden Arten giebt es dunklere und hellere Sorten. Die rein blauen bis Türkisblauen halten stets Zinkoxyd. Ich untersuchte ein sehr dunkles reines Blau von ausserordentlicher Schönheit, worin der färbende Bestandtheil CoO 15,09, ZnO 18,24 und der Fluss PbO 26,85, SiO 24,46, Al_2O_3 1,24 (diese letztere zur Kieselerde gehörig) ausmachte. Da das Blau fast vollständig ausser der Kieselsäure in Essigsäure löslich war, so mussten ZnO und CoO an eine Säure gebunden sein. Die Untersuchung ergab, dass dieselbe Phosphorsäure war.

Setzt man zu einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erst schwefelsaures Zinkoxyd, dann schwefelsaures Kobaltoxydul, so entsteht ein erst grüner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von letzterem Salze endlich tief blau wird. Hierbei muss doch eine gewisse Quantität des phosphorsauren Natrons im Ueberschuss bleiben. Die blaue Farbe wird wieder grün, wenn man mehr Zinkvitriol zusetzt und wieder blau bei Zusatz von Kobaltvitriol. Die überstehende Flüssigkeit bleibt roth gefärbt. Der gewaschene Niederschlag ist dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, aber nach dem Glühen ist er rein blau und so der Grundstoff zu obiger blauen Farbe.

Die Analyse des bei 30° getrockneten Niederschlags gab:

Zinkoxyd	41,95
Kobaltoxydul	12,97
Phosphorsäure	33,25
Wasser	12,06

wonach die Verbindung ist:

$$3(3ZnO, PO_5 + 3HO) + 3CoO, PO_5 + 3HO,$$ d. h.

eine Verbindung von 3 At. phosphorsaurem Zinkoxyd mit 1 At. phosphorsaurem Kobaltoxyd. Die Phosphorsäure ist mit 3 At. Basis verbunden und ausserdem mit 3 At. HO.

Hierbei ist die eigenthümlich *blaue* Farbe der Verbindung vor dem Glühen merkwürdig. In ganz concentrirter Kalilauge wird ihre Auflösung in Säuren nicht gefällt, sondern man erhält eine dunkelblaue Mischung, aus welcher sich erst beim Verdünnen Kobaltoxydhydrat ausscheidet.

Da in der analysirten Porcellanfarbe das Verhältniss zwischen CoO und ZnO ein anderes ist, so ist es wahrscheinlich, dass ein Theil CoO in freiem Zustande mit dem Fluss zusammengeschmolzen wurde, der andere Theil aber in der besprochenen Verbindung. Die Farbe besteht aus 2 Th. Fluss, aus gleichen Theilen Sand mit Bleioxyd, und aus 1 Th. Farbe, und diese aus 42 Th. obiger phosphorsaurer Verbindung mit 8 Th. Kobaltoxydul.

X.
Notizen.

1) *Verarbeitung von Zinn und Antimon haltigem Gold.*

Auf Grund der Unbrauchbarkeit einer grossen Anzahl Goldbarren zu Münzzwecken hat Warrington eine genaue Untersuchung derselben angestellt (*Chem. News. Nr.* 8 *p.* 92, 1860.)

Die Barren kamen aus Australien und sollten aus Quarzminen gewonnen sein. Sie hatten eine etwas blasser gelbe Farbe als gewöhnlich, waren auf dem Bruch krystallinisch graulichgelb und so brüchig, dass sie nicht ausgewalzt werden konnten. Die Zusammensetzung zweier Proben war in 100 Th.:

Gold	92,40	93,80
Silber	4,60	2,20
Zinn	2,00	1,40
Antimon	—	2,28
Kupfer	0,75	Spuren.
Arsenik	—	Spuren.

Es muss unentschieden bleiben, ob die Beimengung von Antimon und Zinn dem Golderze angehörten oder durch einen vorläufigen Raffinirprocess hineingekommen waren, da bekanntlich bei letzterem nicht selten das Schwefelantimon Anwendung findet. Inzwischen soll sich auch unmittelbar neben dem auf Quarz brechenden Gold eine beträchtliche Menge Grauspiessglanzerz finden.

Um das für Münzzwecke unbrauchbare Gold zu reinigen versuchte der Verf. eine Oxydation des Zinns und Antimons mittelst Salpeter, aber vergeblich. Dagegen errreichte er seinen Zweck durch Schmelzen mit etwa 10 p.C. Kupferoxyd, wodurch zwar das Gold etwas Kupfer aufnahm, ohne jedoch schlechter zu sein als das Normal-Gold der Münzen. Es ist jedoch zu bemerken, dass diess Schmelzen mit Kupferoxyd nicht in Graphittiegeln ausgeführt werden

darf, widrigenfalls sich das Kupferoxyd auf Kosten des Graphits reducirt und das Gold brüchig bleibt.

---

2) *Die kohlensauren Salze der Thonerde, des Eisenoxyds und Chromoxyds.*

Die zahlreichen und unter einander sehr abweichenden Angaben über die Zusammensetzung jener Salze haben J. Barrat zu neuen Versuchen veranlasst (*Chem. News.* 1860 *Nr.* 10, *p.* 110), in denen er die gefällten Carbonate der drei Basen unter gleichen Bedingungen darstellte und analysirte. Es wurden die Chloride durch kohlensaures Natron, beide in sehr verdünnten Lösungen, gefällt, der Niederschlag auf dem Filter gut ausgewaschen, dann mit Wasser lävigirt und auf dem Filter von Neuem 2 Tage fortgesetzt gewaschen, schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Die *kohlensaure Thonerde,* so bereitet, enthielt nur 3 p.C. Kohlensäure. Als sie hierauf nochmals im Mörser mit Wasser zerrieben und ausgewaschen wurde, verlor sie die Kohlensäure und bestand nur aus $\dddot{\bar{\text{Al}}}\dot{\text{H}}_3$. Wahrscheinlich rührte der Kohlensäuregehalt von anhängendem Fällungsmittel her.

Das *kohlensaure Chromoxyd* besass die Zusammensetzung $\bar{\text{Cr}}\ddot{\text{C}}+4\dot{\text{H}}$, welche ihm Wallace und Lefort zutheilen.

Für das lufttrockne *kohlensaure Eisenoxyd* fand der Verf. die Zusammensetzung $\dddot{\bar{\text{Fe}}}_3\ddot{\text{C}}+8\dot{\text{H}}$, für das bei 100° getrocknete $\dddot{\bar{\text{Fe}}}_3\ddot{\text{C}}+4\dot{\text{H}}$, übereinstimmend in letzterer Formel mit Wallace.

---

3) *Die Kohlenwasserstoffe des Steinöls.*

Die Producte, welche Eisenstuck (s. dies. Journ. LXXX, 337) aus dem Steinöl dargestellt hatte und deren Zusammensetzung als C_nH_n am wahrscheinlichsten erschien,

hat Uelsmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 279.), einer erneuten Untersuchung unterworfen und ist dabei zu dem Schluss gekommen, dass die Kohlenwasserstoffe nach der Formel C_nH_{n+2} zusammengesetzt sind. Die Resultate sind hauptsächlich aus der Analyse der Chlorverbindungen gewonnen, welche letztere sowohl mittelst Chlor als auch mittelst Phosphorchlorid PCl_5 dargestellt wurden.

1) Der Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 135—140° hatte bei + 15° C. spec. Gew. = 0,736. Dampfdichte 4,07—4,24. Zusammensetzung $C_{18}H_{20}$.

2) Der Kohlenwasserstoff von 140—145° Siedepunkt hatte bei + 15° C. spec. Gew. = 0,7358. Dampfdichte = 4,58. Zusammensetzung $C_{18}H_{20}$.

3) Das gechlorte Product von 1, dargestellt mittelst Phosphorchlorid, hatte in dem bei 175—180° siedenden Antheil die Zusammensetzung $C_{36}H_{37}Cl_2$. Ganz eben so war das Product zusammengesetzt, welches aus dem Kohlenwasserstoff 2, durch Behandlung mit Chlor und Wasser erhalten war und bei 200—210° überging. Dagegen bestand das Product aus 2, welches zwischen 170—175° kochte, aus $C_{18}H_{19}Cl$.

4) Durch Behandlung der Chlorproducte mit Natrium erhielt man aus $C_{18}H_{19}Cl$ ein wasserhelles dünnes Oel von angenehmen Geruch, 0,7405 spec. Gew. bei 14° und 4,39 Dampfdichte, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$ und die Dampfdichte 4,39 besass. Dasselbe ging bei 135—140° über. Ein ganz gleiches Resultat ergab sich bei Behandlung des Productes $C_{36}H_{37}Cl_3$.

5) Wenn die beiden Chlorsubstitute mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren behandelt worden, so erhält man aus $C_{18}H_{19}Cl$ ein Oel, dessen bei 130—135° übergehender Antheil aus $C_{18}H_{18}$ besteht. Das höher Destillirende enthält etwas von einer Sauerstoffverbindung, die vielleicht aus einem höhern Chlorproducte sich bildete.

Das Chlorsubstitut $C_{36}H_{37}Cl_3$ gab eben so behandelt ein Oel von hauptsächlich 190—195° Siedepunkt, welches

aus $C_{36}H_{36}Cl_2$ besteht. Wenn diese Verbindung nochmals mit weingeistiger Kalilösung behandelt wurde, so erhielt man ein Chlor und Sauerstoff enthaltendes Oel; wird von dessen Zusammensetzung der Chlorgehalt in Gestalt einer Beimengung als $C_{36}H_{36}Cl_2$ in Abzug gebracht, so repräsentirt der Rest eine Verbindung von der Formel $C_{36}H_{36}O_2$.

6) Bei Einwirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff 1, entsteht auch ein Product, welches jenseits 210° übergeht und durch mehrmaliges Fractioniren den Siedepunkt 225—230° erhält. Dieses besteht aus $C_{18}H_{18}Cl_2$ und liefert mit weingeistigem Kali einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, der ätherisch riecht und zwischen 145—150° siedet.

---

4) *Ueber die Chelidoninsäure.*

Bei Gelegenheit der Darstellung von Chelidonsäure beobachtete Zwenger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV 350) das Vorkommen einer andern Säure im Schöllkraut welche er *Chelidoninsäure* nannte.

Man gewinnt dieselbe, wenn der mit Sodalösung bereitete Extract der frischblühenden Pflanze sammt Wurzeln in der Wärme mit Essigsäure übersättigt und mit Bleizucker gefällt wird. In dem dabei entstehenden Niederschlag scheidet sich die Chelidonsäure ab; das Filtrat davon giebt mit Bleiessig einen schmutzig gelben Niederschlag und dieser enthält das Salz der Chelidoninsäure, welches sich in Ueberschuss von Bleiessig wieder auflöst.

Man zersetzt das unlösliche Bleisalz, in warmem Wasser suspendirt, mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat im Wasserbad zum Syrup ein und kocht diesen so lange mit Aether aus, als er noch Säure löst. Nach Entfernung des Aethers scheidet sich die Chelidoninsäure in gelblichen Warzen aus, die nur durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern farblos gemacht werden können.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die reine Säure in farblosen harten klinorhrombischen Tafeln von stark saurem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei schwachem Erwärmen verbreitet sie einen angenehm aromatischen Geruch, bei 195° C. schmilzt sie und beginnt dabei zu sublimiren, stärker erhitzt verflüchtigt sie sich ohne Rückstand. Ihr Dampf reizt sehr heftig zum Husten. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure zersetzt.

Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Säure ist $C_{14}H_{11}O_{13}$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	42,00	41,87	42,21
H	5,56	5,41	5,52
O	—	—	—

Das Bleisalz, bei 100° getrocknet, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8Pb_3O_{13}$. Es war durch Fällung der Säure mit Bleiessig bereitet.

Darnach schien die Säure dreibasig zu sein. Sie unterscheidet sich von der Chelidonsäure nur durch einen Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasserstoff. Die daraus sich aufdrängende Vermuthung, dass die Chelidoninsäure die Muttersubstanz der Chelidonsäure sei, konnte der Verf. durch Experimente nicht prüfen. Denn die Verarbeitung grosser Quantitäten Schöllkraut, welche in den darauf folgenden Jahren unternommen wurde, lieferte nur Spuren von Chelidoninsäure.

XI.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte.

In einer umfangreichen Abhandlung (*Recherches sur les rapports réciprociques des poids atomiques. Brux.* 1860) hat J. S. Stas die Resultate zehnjähriger mühevoller Arbeit veröffentlicht, welche der erneuten experimentellen Prüfung der schon so oft discutirten Hypothese Prouts gewidmet war. Der Verf. hat ein so grosses Maass von Scharfsinn in seinen Untersuchungsmethoden und von peinlicher Sorgsamkeit in deren Ausführung aufgewendet, um für sich selbst die moralische Ueberzeugung von der Sicherheit seiner Arbeiten zu gewinnen, dass wir den letzteren einen Theil ihres Werthes zu rauben vermeinten, wenn wir in dem nachstehenden Auszug seiner Abhandlung nicht ausführlicher als sonst in Einzelnheiten eingehen würden. Obwohl mehrere der von ihm angewandten Methoden in gleicher Weise auch von früheren Forschern in dieser Richtung benutzt worden sind, so unterscheidet sich doch sein Verfahren darin von dem der Vorgänger, dass er mit ungewöhnlich grossen Gewichtsmengen gearbeitet hat. Von den vier zu allen Wägungen benutzten Wagen gab eine Gambey'sche bei 1 Kilogrm. Belastung in jeder Schale $\frac{1}{2}$ Milligrm.; die grösste von Sacré bei 5—6 Kilogrm. in jeder Schale noch 1 Milligrm., bei 2—3 Kilogrm. noch deutlich $\frac{3}{10}$—$\frac{4}{10}$ Milligrm.; eine andere von Sacré bei 500 Grm. in jeder Schale noch $\frac{1}{8}$ Milligrm., endlich eine dritte von Sacré bei 25 Grm. in jeder Schale $\frac{1}{33}$ Milligrm. Von den zwei Sätzen Gewichte bestand der eine aus Platin und war unter Arago's Aufsicht nach dem französischen Normalgewicht von Gambey angefertigt, er umfasste 1 Kilo bis $\frac{1}{2}$ Milligrm. Der andere bestand aus Messing und war vom Verf. selbst nach dem vorigen justirt, die kleinen Gewichte von $\frac{1}{10}$—1 Milligrm. waren aus gewalztem Silberdraht. Das Kilogrm. aus Platin verdrängt 47, das aus Messing 125 C.C. Luft.

Die Untersuchungen des Verf. haben die Beziehungen der Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods, Fluors, Schwefels, Stickstoffs, Kaliums, Natriums, Lithiums, Calciums, Baryums, Bleis und Silbers zu einander umfasst, aber von diesen theilt er zunächst die über Stickstoff, Chlor, Schwefel, Kalium, Natrium, Blei und Silber mit, weil man im Allgemeinen für diese eine Uebereinstimmung mit der Prout'schen Hypothese anzunehmen pflegt. Zwar hat der Verf. wesentlich nur die Verhältnisse der Atomgewichte jener Körper zu einander als Ziel im Auge gehabt, aber es lassen sich doch aus seinen Bestimmungen die Aequivalente selbst reduciren. Die Beziehungen derselben zu einander zu erforschen war das Wichtigste, weil sich so am deutlichsten herausstellen musste, ob ein gemeinschaftlicher Divisor für sie existire. Da nun die Atomgewichte, wie man sie jetzt gewöhnlich annimmt, von Zahlen, wie sie nach Prout's Voraussetzung sein müssten, nur um sehr kleine Werthe abweichen, so hielt es der Verf. für nothwendig, mit bedeutenden Mengen Substanz zu arbeiten, denn nur so ist es möglich, jene kleinen Differenzen weit über den Betrag der Beobachtungsfehler zu erheben und deutlich kenntlich zu machen.

Das Resultat, welches der Verf. aus seinen Untersuchungen genommen hat, ist dieses: es giebt *keinen gemeinschaftlichen Divisor für die Aequivalentgewichte der einfachen Körper.* Obwohl der Verf. mit einer gewissen Vorliebe für Prout's Hypothese an seine Arbeit ging, so hat er doch am Ende derselben „die völlige Ueberzeugung, und so weit es menschlich erreichbar ist die gänzliche Sicherheit erlangt, dass das Prout'sche Gesetz sammt den von Dumas angebrachten Modificationen nichts als eine Täuschung, eine reine Hypothese sei."

Ehe wir zur Darlegung der Zahlenresultate, auf welche sich diese Ueberzeugung stützt, übergehen, folgen wir dem Verf. in die Beschreibung der Methode, die er beim Wägen und bei der Anwendung der Gefässe und Darstellung der Reagentien befolgt hat.

Das Wägen geschah im Allgemeinen in der Luft, und nur wenn es die Natur der Substanz erforderte oder zu

etwaiger Controle im luftleeren Raum. Als Gegengewicht gegen das zu wägende Gefäss diente ein anderes dem ersteren möglichst gleiches von derselben Substanz und eine Ergänzung etwaigen Defectes im Gewicht geschah durch Zulegen von Stücken derselben Materie. Das Verfahren von Dumas und Regnault war das Muster, nach welchem der Verf. bei Wägungen in der Leere sich richtete. Die etwaigen Kautschukverschlüsse, die luftdicht halten sollten, wurden auf das vorher rauh gemachte Glas mit Hülfe von breit geschlagenen Platin- oder Kupferdrähten befestigt, und damit sie nicht von der Luft äusserlich angegriffen würden, auf ihrer ganzen Oberfläche mit dem Draht eng überwickelt. Wenn zuvor erhitzte oder geriebene Glasgefässe gewogen werden sollten, so mussten sie zuvor je nach ihrer Grösse 2—8 Stunden unter dem Glasgehäuse der Wage verweilen, um ihr unveränderliches Gewicht wieder zu erlangen. Polirtes Platin, ohne unmittelbare Berührung der Flamme erhitzt, nimmt sein ursprüngliches Gewicht sehr schnell wieder an, aber mattes Platin viel langsamer als Glas und Porcellan.

Als Gefässe benutzte man so viel als thunlich solche aus Platin, ausserdem von böhmischem Glas. In Bezug auf Glasgefässe bestätigte sich der schon oft von Berzelius geäusserte Zweifel über die Unveränderlichkeit derselben. Jedes Glas, *in der Weingeist- oder Gasflamme* rothglühend gemacht, erleidet *langsame aber constante Gewichtsverminderung*, und diese kann bei Röhren von 50—60 Centim. Länge bis 35—40 Milligrm. in 2 Stunden betragen. Erhitzt man es dagegen bis zum Weichwerden ohne unmittelbare Berührung der Flamme, etwa in einer Magnesiahülle, so bleibt sein Gewicht constant, selbst wenn es milchig weiss geworden ist. Die Anwendung der gebrannten Magnesia ist auch für Platingeräthe bekanntlich sehr empfehlenswerth und man kann leicht anhängende Magnesia durch etwas angesäuertes Wasser ohne Schaden wieder entfernen.

Bei einer Temperatur unter 350° wird das böhmische Glas durch Salz- oder Salpetersäure nicht, in der Roth-

gluth dagegen werden alle Gläser durch Schwefelsäure-, Salzsäure- und Ammoniakdämpfe angegriffen.

Die Schwierigkeit, absolut reine Reagentien zu erhalten, ist schon vor langer Zeit von Berzelius hervorgehoben, und obwohl der Verf. hauptsächlich nur Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Salmiak gebrauchte, hat deren Reindarstellung doch einen ausserordentlichen Aufwand von Zeit und Mühe erfordert.

Um *reines Wasser* zu gewinnen, wurde Regen- und Quellwasser zwei Mal destillirt und das zweite Mal in Kühlern aus Platin verdichtet. Solches Wasser hinterlässt zwar sogleich nach seiner Aufsammlung keinen Rückstand beim Verdunsten, aber wenn es einige Zeit, selbst in Platingefässen, aufbewahrt ist, hinterbleibt ein gelber in der Rothgluth verbrennlicher Rückstand und dieses geschieht sogar augenblicklich nach der Destillation, wenn man das Wasser zuvor mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert hat. Es enthält also das frisch destillirte Wasser eine für sich flüchtige organische Substanz, die unter der Einwirkung von Säuren nicht flüchtig wird. Wo ein solcher Rückstand störend war, wurde daher ein Wasser angewendet, dessen Dampf während der ersten Destillation durch ein Kupferrohr mit rothglühenden Kupferdrehspähnen gegangen war, und welches nochmals destillirt in einem Platinkühlrohr verdichtet und in gut verschlossenem Gefäss aufbewahrt wurde. Nur solches Wasser verflüchtigt sich allein oder auch angesäuert ohne Rückstand.

Mit Hülfe eines solchen Wassers wurde in einem Platingefäss die *reine Salzsäure* verdichtet, deren Gas aus der reinen Salzsäure der Laboratorien mittelst Erhitzens entwickelt wurde. Solche Salzsäure verflüchtigt sich ohne Rückstand in bedecktem Platingefäss, niemals aber in offenem, weil hier augenblicklich organische Substanzen aus der Luft aufgenommen werden.

Reine Salpetersäure erhielt man durch Destillation der käuflichen Säure von 1,5 spec. Gew. und zweimalige Rectification des erhaltenen chlorfreien Destillats. Kurz vor dem Gebrauch wurde die Säure ein drittes Mal aus einer Platinretorte rectificirt und in einer Vorlage aus böhmi-

schem Glas aufgefangen. Die Prüfung auf völlige Flüchtigkeit muss wie bei der Salzsäure unter Abschluss der Luft geschehen und die dazu verwendeten Platingefässe sind von ihrem oberflächlichen Eisengehalt vorher zu befreien. Diess geschieht, indem man sie mit Salmiak roth glüht, wodurch sie matt werden. Sie können nachmals durch Reiben mit Opal wieder glänzend gemacht werden.

Die *Schwefelsäure* des Handels wurde zuerst aus einer beschlagenen Glasretorte, ohne sie zum Kochen kommen zu lassen, und nochmals aus Platinretorten destillirt und durch Platinkühlröhren verdichtet.

Am schwierigsten ist die völlige Reindarstellung des *Salmiaks*, man kann sagen, sie ist eigentlich nicht zu erreichen. Das Salz reagirt nämlich sauer, selbst wenn es aus ganz ammoniakalischer Lauge sich abgesetzt hat und noch mehr, wenn es sublimirt ist, weil es sich dabei theilweis zersetzt und einen Theil der aus Wasserstoff und Chlor sich wieder erzeugenden Salzsäure verdichtet. Da aber die Reaction des Salzes überhaupt sauer ist, so hat man keinen Anhaltepunkt über anhängende überschüssige Säure, und der Verf. erhielt daher bei Titrirung mit Kalkwasser Werthe von $\frac{1}{200}$—$\frac{1}{12000}$ für letztere, in der Voraussetzung, dass die saure Reaction von Ammoniakverlust herrühre. Da diese Voraussetzung aber ungenau ist, so hat der Verf. sich durch die Darstellungsweisen ein so reines Material zu sichern geglaubt, dass dessen saure Reaction der neutralen Verbindung angehört. Die Methoden lieferten viererlei Producte, welche später zur Zersetzung des Silbersalzes verwendet wurden. — Das erste Product (A) erhielt man aus käuflichem Salmiak*) auf folgende Weise. Die gesättigte kochende Lösung desselben wurde mit Schwefelammonium von Metallen und darnach durch $\frac{1}{20}$ ihres Volums concentrirte Salpetersäure von den zusammengesetzten Ammoniaken (Aethylamin etc.) befreit, abgedampft und nochmals mit ein wenig Salpetersäure behandelt und dann bei möglichst niedriger Temperatur drei Mal sublimirt, indem man die im Hals der Retorte

*) Ob krystallisirtem oder sublimirtem bemerkt der Verf. nicht.

befindliche Partie, welche zweifach-schwefligsaures Ammoniak enthielt, beseitigte. — Aus diesem Salze wurde das Ammoniak entwickelt und in reinem Wasser aufgefangen und in dieses goss man eine Lösung von Chlorcalcium, welche durch Auflösen weissen Marmors in reiner Salzsäure, Kochen derselben mit in Platingefässen gebranntem Marmor, Absetzen und Filtriren, Eindampfen und Schmelzen in Platin, Auflösen, Absetzenlassen und Decantiren gewonnen war. In das ammoniakalische Gemisch wurde ein Strom Kohlensäure bis zur gänzlichen Fällung des Kalks geleitet und die schwach ammoniakalische Lösung zur Salzhaut eingedampft. Die Krystalle, von der Mutterlauge getrennt, sublimirte man zwei Mal und erhielt so das Präparat (B). — Das dritte Specimen (C) wurde durch Sättigung von reiner Salzsäure mit dem auf gleiche Weise wie bei B entwickelten und durch Wasser gewaschenen Ammoniakgas bereitet und in einem Strom Ammoniakgas getrocknet, indem man schliesslich durch einen Luftstrom das Ammoniak verjagte. — Die vierte Probe (D) wurde wie die dritte dargestellt, mit dem Unterschied, dass man das Ammoniak aus einer Lösung entwickelte, in welcher Zink, Salpetersäure und Schwefelsäure auf einander gewirkt hatten. Das auf eine der hier genannten Arten dargestellte Ammoniak unterscheidet sich wesentlich durch seinen Geruch von dem aus dem käuflichen Salmiak erhaltenen.

Aus den vier Proben Salmiak wurden noch einige andere Proben gewonnen, von denen wir späterhin Meldung machen werden.

Das *kohlensaure Natron*, welches als Reagens gebraucht wurde, liess sich durch wiederholte Krystallisation von Chloriden und Sulfaten reinigen, nicht aber vom Eisen und der Kieselsäure. Das Eisen entfernt man durch dreimaliges Glühen in einem Silbertiegel und Auflösen in nicht völlig zureichender Wassermenge, bis Schwefelwasserstoff die Lösung nicht mehr grünlich färbt. Die Kieselsäure aber ist so nicht wegzuschaffen.

Die Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte der oben genannten Körper umfassen

die Synthesen
des Chlorsilbers,
des Schwefelsilbers,
des salpetersauren Silberoxyds,
des salpetersauren Bleioxyds,
des schwefelsauren Bleioxyds;
die Analysen
des chlorsauren Kalis,
des schwefelsauren Silberoxyds;
die Ermittelung der bezüglichen Zahlen von
Silber :: Chlorkalium,
„ :: Chlornatrium,
„ :: Chlorammonium,
salpetersaurem Silberoxyd :: Chlorkalium,
„ „ :: Chlorammonium.

Da das *Silber* gleichsam der Angelpunkt der Versuche war, so musste auf dessen Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet werden. Es zeigte sich bald, dass bei Arbeiten im Grossen die bisher angewendeten Methoden kein reines Silber liefern, das feinste Probesilber der Münzen, nach Gay-Lussac mit Kreide und Kohle aus Chlorsilber erhalten und drei Mal umgeschmolzen enthält noch $\frac{1}{10000}$ fremde Bestandtheile (namentlich Silicium). Auf folgende Weise verschafft man sich reines Silber. Die etwas verdünnte Auflösung des salpetersauren Silberoxyds wird in Ueberschuss von Salzsäure gegossen, das Chlorsilber mit kaltem Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, fein zerrieben und mit Königswasser digerirt. Das so gewonnene Chlorsilber schmilzt man in einem unglasirten Porcellantiegel mit einem gleichen Gewicht reinen kohlensauren Natrons und $\frac{1}{10}$ reinen Salpeters und schmilzt den Regulus unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salpeter mit etwas reinem Borax um. Gegossen wird der Barren in einen Ausguss, der mit einer Schicht Pfeifenthon überkleidet ist. Der Tiegel steht während des Schmelzens in einem andern von Thon, und

der Zwischenraum zwischen beiden ist mit Pfeifenthon und etwas Borax ausgefüttert.

Die Gewähr für die Reinheit des so bereiteten Silbers fand der Verf. hauptsächlich in der Identität desselben mit Proben auf anderem sehr zuverlässigen Wege dargestellten Metalls und als solches bezeichnet er sowohl das nach Liebig's Verfahren durch Reduction mittelst Milchzuckers erhaltene, als das von ihm selbst aus sehr sorgfältig gereinigtem Cyansilber durch Elektrolyse auf einer Porcellanplatte niedergeschlagene. Auch das aus 10 Mal umkrystallisirtem essigsauren Silberoxyd durch Schmelzen mit Salpeter und Borax gewonnene Metall ist vollkommen rein; eben so das aus sehr verdünnter Silbernitratlösung durch Phosphor ausgeschiedene, wenn es lange Zeit in einer Silbernitratlösung gelegen und dann mit Ammoniak digerirt war. Ein ziemlich einfaches Erkennungszeichen für die Reinheit des Silbers besteht darin, dass es sich weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt an der Luft nicht mit Flecken bedeckt und keinen gefärbten Rauch ausstösst.

So rein auch das auf die erwähnten sorgfältigsten Arten bereitete Silber von allen Metallen ist, so fand doch der Verf. bei der Auflösung von 400 Grm. noch einen Gehalt von $\frac{1}{50000}$ Silicium darin.

Die Gestalt, in welcher das Silber zur Anwendung kam, war die von Barren, kleinen Blöcken von 2—25 Grm., Blech-, Dreh- und Feilspähnen. Aus den Barren wurden die feineren Zertheilungen bereitet, und da das Eisen der Geräthe stets das Silber verunreinigt, so wurde das zertheilte Metall mit concentrirter Salzsäure bei 60—80° digerirt, mit Ammoniak und Wasser gewaschen und nach dem Rothglühen in verstopften Gefässen aufbewahrt. Die Barren, welche auf Pfeifenthon gegossen waren, rieb man mit feinem Sand und erhitzte sie dann mit schmelzendem Kali bis zur Rothgluth, tauchte sie schnell in kaltes Wasser, rieb sie nochmals mit Sand und behandelte sie hierauf mit kochender Salzsäure und endlich mit Ammoniakwasser; schliesslich wurden sie auf einer reinen Silberplatte roth

geglüht. Die Bleche walzte man zwischen zwei silbernen Platten aus.

1) *Synthese des Chlorsilbers.*

Diese wurde auf vier verschiedene Arten, die alle schon früher angewendet sind, bewerkstelligt und bestätigte die im Allgemeinen für jene Verbindung angenommene Zusammensetzung.

a) In einer Röhre von böhmischem Glas, welche in einer mit Magnesia ausgefütterten Eisenblechhülle lag und angemessen gebogen war, um das gebildete Chlorsilber vom Silber abfliessen zu lassen, erhitzte man das Silber nach Anfüllung der Röhre mit Chlor bis zur dunklen Rothgluth und wog die Röhre sammt Inhalt, nachdem das überschüssige Chlor durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom verdrängt war. — Diese Methode hat zwei erhebliche Fehlerquellen, und würde zu verwerfen sein, wenn ihre Resultate nicht durch die anderer Methoden bestätigt würden. Zuerst nämlich wird Chlorsilber durch den Chlorstrom entführt, was der Verf. durch geeignete nicht näher beschriebene Vorrichtungen zu verhüten suchte, indem er nur die zeitweilig zur Absorption geeignete Chlormenge zuliess. Zweitens verschluckt das geschmolzene Chlorsilber Chlor. Drittens greift das Chlorsilber das Glas an, indem sich ein Chloralkali bildet und mit dem Chlorstrom davon geht. Ob sich hierbei auch Sauerstoff oder Chlor entwickelt, konnte nicht festgestellt werden, aber sicher vermehrt sich stets das Gewicht der Röhre.

b) In einem Kolben von böhmischem Glas, der mit einem Wasser enthaltenden Kugelsystem dicht in Verbindung stand, wurde Silber in der reinen Salpetersäure gelöst und durch einen Strom Chlorwasserstoffgas nach Abnahme des Kugelsystems derartig gefällt, dass das Gas nicht in die Lösung hinein sondern über dieselbe geführt und durch Schütteln erst aufgenommen wurde. Das Wasser im Kugelsystem, welches stets mit fortgeführtes Silbernitrat enthielt, wurde auf $\frac{1}{20}$ Volum eingedampft, in Chlorsilber übergeführt und dieses für sich gewogen. In dem Kolben wird die Flüssigkeit unter ihrem Siedepunkt verdampft und von

Neuem Chlorwasserstoff zugeführt und schliesslich nach vollendeter Zersetzung des Chlorsilbers im Kolben geschmolzen, indem noch einmal Chlorwasserstoff eingeleitet wird!, welches man endlich durch trockne Luft verdrängt. Die Fehlerquellen dieses Verfahrens konnten sein: Vermehrung des Gewichts, wenn die Salpetersäure unrein gewesen wäre, Verminderung desselben, wenn Chlorsilber mit den Dämpfen entführt wäre. Das Licht war während der ganzen Versuchsdauer abgehalten.

c) Lösung des Silbers wie unter b, Fällung mit wenig Ueberschuss von Salzsäure, heftiges Schütteln des Chlorsilbers, Erhitzen bis 100°, Decantiren der Flüssigkeit, Behandeln mit heissem etwas salpetersaurem Wasser, neues Schütteln, Decantiren, Trocknen und Schmelzen des Chlorsilbers in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas. Die Waschwässer für sich behandelt.

d) Man löst wie unter b Silber, fällt mit Salmiak und verfährt wie unter c, mit dem Unterschied, dass die Waschwässer vor dem Verdampfen mit Chlorgas zur Zerstörung des Ammoniaks und salpetersauren Ammoniaks behandelt werden.

Die Resultate dieser Versuche sind unter Bezeichnung der den obigen Darstellungsmethoden entsprechenden Buchstaben tabellarisch zusammengestellt:

	Gewicht des Silbers in Grammen		Gewicht des Chlorsilbers geschmolzen in Chlorgas		in Kohlensäure		100 Th. Silber geben Chlorsilber (frei von Chlor).
	in der Luft.	in der Leere.	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.	
a.	91,4655	91,462	121,497	121,5058	121,4905	121,4993	132,841
a.	69,870	69,86735	92,820	92,8273	92,8075	92,8145	132,843
a.	101,523	101,519	134,867	134,877	134,851	134,861	132,843
			aus den Waschwässern.		in Chlorwasserstoff geschmolzen.	Totalgew.	
b.	108,553	108,549	0,0345		144,162	144,207	132,849
b.	399,667	399,651	0,0940		530,787	530,920	132,846
c.	99,6965	99,9925	0,00035		132,825	132,8382	132,848
d.	98,3175	98,3140	0,0360		130,5925	130,502	132,8417
						Mittel	132,8445

Da der Versuch c, bei welchem eine Gewichtsvermehrung unmöglich ist, die Zahl **132,848** geliefert hat, so betrachtet der Verf. das Mittel **132,8445** etwas unter seinem wahren Werth ausgefallen und setzt daher statt dessen die Zahl **132,850**. Daraus ergiebt sich das Verhältniss des Silbers zum Chlor = **100** : **32,850**.

2) *Synthese des salpetersauren Silberoxyds.*

Die Auflösung des Silbers geschah mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie oben unter 1b in verschiedenen Glasgefässen, und nur bei g (siehe nachstehende Tabelle) sind die sichernden Verdichtungsgefässe weggelassen, weil die Lösung in einer Platinretorte geschah. Die Verdampfung der Flüssigkeit wurde unter der Kochhitze bewerkstelligt und das Schmelzen des trocknen Silbernitrats in einem *von organischen Substanzen freien* trocknen Luftstrom wiederholt vorgenommen. Hierbei konnte unter gehöriger Regelung der Temperatur keine Gewichtsveränderung beobachtet werden, selbst bei Anwendung von mehr als 472 Grm. Nitrat. Aber das geschmolzene Silbernitrat ist ein wenig hygroskopisch und man muss es während des Erkaltens gegen Zutritt feuchter Luft schützen. Die Glasgefässe, in denen man das Salz geschmolzen, waren durchaus unangegriffen, höchstens fand sich dann und wann eine sehr unbedeutende Gewichtszunahme, herrührend von abgesetzter Kieselsäure aus dem beigemengten Siliciumsilber. Das bei seinem Schmelzpunkt getrocknete Salz verliert im Schmelzen noch $\frac{1}{12000}$ an Gewicht, das 6 Monate über Schwefelsäure getrocknete Salz noch $\frac{1}{4000}$, was der Verf. zum Theil dem Entweichen verdichteter Luft zuschreibt. Bei Analyse h geschah Verdampfen und Schmelzen in der Platinretorte, das Lösen aber in Glasgefässen mit Verdichtungsapparaten.

Das Resultat der Analysen enthält die folgende Tabelle.

	Gewicht des Silbers		Gewicht des $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{N}}$ aus dem Waschwasser.	Gesammtgewicht d. $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{N}}$, geschmolzen bis zu constant. Gew.		100 Th. Silber geben $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{N}}$.
	in der Luft.	in der Leere.		in der Luft.	in der Leere.	
a.	77,2715	77,2684	0,0155	121,6585	121,6749	157,474
b.	99,9965	99,9925	0,0085	157,4565	157,4770	157,481
c.	199,994	199,986	0,0860	314,891	314,933	157,477
d.	300,007	299,996	0,0105	472,3395	472,403	157,471
e.	300,011	300,000	0,0130	472,348	472,411	157,470
f.	404,972	404,997 ?	0,000	637,563	637,713	157,463
g.	200,008	200,008	0,000	314,859	314,901	157,450*)
h.	200,008	200,008	0,000	314,908	314,938	157,469
					Mittel	157,472

3) *Synthese des Schwefelsilbers.*

Diese wurde durch Behandlung von Silberblech theils in Schwefelgas theils in Schwefelwasserstoffgas bei dunkler Rothgluth in Glasröhren bewerkstelligt, die im Magnesiabad lagen. Der Ueberschuss des Schwefels wurde durch trockne Kohlensäure verjagt und hierbei gelangte man erst zu übereinstimmenden Resultaten, wenn die Kohlensäure durch Röhren mit breiförmigem, dann mit trocknem kohlensauren Natron und schliesslich durch ein glühendes Rohr mit Kupfer und Kupferoxyd passirte.

Das Resultat der Versuche war:

Gewicht des Silbers		Gewicht des Schwefelsilbers		100 Th. Silber gaben Schwefelsilber.
in der Luft.	in der Leere.	in der Luft.	in der Leere.	
59,425	59,4225	68,247	68,24823	114,854
104,143	104,139	119,606	119,6078	114,853
191,917	191,9094	220,412	220,4158	114,854
150,0058	150,000	**) 172,287	172,2765	114,851
249,061	249,076	**) 286,078	286,061	114,849
			Mittel	114,8522

4) *Ermittelung der Beziehung zwischen Silber und Chlorkalium.*

Die Aufgabe, absolut reines Chlorkalium zu schaffen, erforderte eine Menge mühsehliger Operationen, die wir im Folgenden beschreiben.

---

*) Die Analyse g ist nicht mit in die Berechnung des Mittels aufgenommen.

**) Im Vacuo gewogen.

Eine Lösung von chlorsaurem Kali wird mit reiner Kalilauge und etwas Schwefelkalium etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, filtrirt und wieder mit ein paar Tropfen Kaliumsulfuret versetzt, wobei sie sich nicht färben darf (Abscheidung des Eisens, Mangans und Kupfers). Dann bringt man sie zur präcipitirten Krystallisation und wäscht die Krystalle auf einer Leinwand mit alkalischem, nachher mit saurem Wasser aus, indem man mittelst der Luftpumpe das Waschwasser schnell durchsaugt. Solches Salz enthält dann nur noch Kieselerde und Thonerde. Es wird zunächst durch sorgsames Erhitzen in Platingefässen in Chlorkalium verwandelt, wobei zwar Chlor entweicht, aber ein neutrales Salz zurückbleibt, und dann wird dieses Chlorkalium durch Schmelzen im Platintiegel gereinigt. Man lässt nämlich die geschmolzene Masse oberflächlich erstarren und giesst dass Innere noch flüssige durch die Oeffnungen der starren Oberfläche, indem so eine Filtration ausgeführt wird, denn die ungelösten und nicht geschmolzenen Antheile Kieselerde und Thonerde, bleiben in der starren Masse hängen. Die flüssige Masse giesst man in ein Platingefäss, löst sie dann in Wasser, dampft diese Lösung in einer Platinretorte mit reinstem Salmiak ein, schmilzt den Rückstand in einem Platintiegel und verfährt beim Ausgiessen wie vorher. Von diesen Chloriden wurden 4 Fractionen durch successive Krystallisation gemacht, und jede Fraction mit Salmiak geglüht, geschmolzen und wie zuvor ausgegossen. Es zeigte sich bei diesen Proben keine Anwesenheit von Kiesel- und Thonerde, welche beim Schmelzen der Masse in Gestalt glänzender Punkte sich bemerklich zu machen pflegen.

Es wurde ferner, um möglichst jede Spur fremden Chlorürs auszuschliessen, aus Kaliumplatinchlorid Chlorkalium dargestellt. Zu diesem Zweck löste man nach Berzelius' Verfahren drei Mal gereinigtes Platin in Königswasser (in böhmischem Glas), fügte zu der Lösung Chlorkalium (aus Chlorat gewonnen), so dass ein grosser Ueberschuss von Platinchlorid ungebunden blieb und wusch das niedergeschlagene Doppelsalz zuerst mit verdünnter weingeistiger Platinchloridlösung und zuletzt mit schwa-

chem Alkohol aus. Durch Glühen mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts ganz reinen Chlorammoniums in einem Platintiegel liefert das Kaliumplatinchlorid Chlorkalium, welches in kaltem Wasser gelöst, durch stark ausgeglühten Platinschwamm filtrirt, 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und dann mit Salmiak vermischt zur Trockne verdampft, im Platintiegel geglüht und geschmolzen wurde. Dieses Salz schmolz völlig klar und gab wie die früheren ebenfalls eine ganz klare neutrale Lösung.

Eine weitere Probe Chlorkalium gewann man aus häufig umkrystallisirtem Salpeter, der frei von Eisen, Mangan und Kupfer war. Er wurde mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht reinen Chlorammoniums in Platintiegeln verpufft, das so erhaltene Chlorkalium mit $\frac{1}{10}$ reinen Salmiaks und Platinsalmiaks vermischt wieder geschmolzen und die Schmelze von dem Platinschwamm, der Thonerde und Kieselerde mit niedergerissen, in ein Platingefäss abgegossen. Dann löste man dieses Chlorkalium in Wasser und behandelte es genau so wie es schliesslich bei der vorigen Probe aus dem Kaliumplatinchlorid angegeben ist. Auch aus diesem Salz wurden 4 Fractionen durch Krystallisation bereitet, wie oben von dem aus dem Chlorat erhaltenen beschrieben ist.

Endlich verkohlte man sehr oft umkrystallisirten Weinsteinrahm in einem Silbertiegel, erschöpfte die Masse mit Wasser, übersättigte die Lösung mit reiner Salzsäure, verdampfte zur Trockne und glühte dunkelroth. Dann löste man in Wasser, liess absitzen, decantirte und versetzte mit überschüssigem Ammoniak, um Eisenoxyd und Thonerde zu fällen, und behandelte die mit Salmiak und Platinsalmiak eingedampfte Lösung wie vorher angeführt.

Um die *zur Ausfällung einer bestimmten Menge Chlorkaliums erforderliche Silberquantität* zu ermitteln, wurden beide in dem Verhältniss von 74,5 Chlorid zu 108 Silber abgewogen. Das Silber war in einem mit eingeschliffenen Stöpsel fest verstopften Glasgefäss mit Hülfe von reiner Salpetersäure (25° B.) gelöst, was bei 45—50° ohne Zersprengen des Gefässes gelingt, und die Lösung mit so viel Wasser vermischt, dass Säure und Wasser das 35 oder

50fache Gewicht vom Silber ausmachten. In diese Lösung wurde nach dem Erkalten das Chlorid eingetragen, welches sich in einem an einem Platinstab befestigten Röhrchen befand; letzteres wusch man mehrmals mit Wasser nach. Das nun verstopfte Gefäss wurde heftig geschüttelt, und wenn sich die Lösung geklärt hatte, schritt man zur Prüfung derselben nach Gay-Lussac's Verfahren mit Zehntel-Kochsalzlösung, die aus sorgfältig angefertigten calibrirten Röhren mittelst eines Zählers bis zum Betrag von $\frac{1}{20}$ C.C. zugelassen werden konnte. Die Fällung geschah vom ersten Augenblick an in einem durch Gas erleuchteten Zimmer und bei der letzten Prüfung befand sich das Gefäss in einem Kasten, in welchen man vorn durch ein gelbes Glas hineinsah, während auf der entgegengesetzten Seite das Gaslicht einfiel und zwar aufgefangen durch eine in einer Kugel befindliche Lösung von zweifach-chromsaurem Kali. Wenn aus einer Silberlösung, die im Liter 2 Milligrm. Silber enthält, mittelst $\frac{1}{2}$ C.C. Zehntel-Kochsalzlösung Chlorsilber ausgefällt wird, so erscheint dieses in dem gelben Strahl der genannten Vorrichtung matt gelb und trübe, bei Anwesenheit von nur 1 Milligrm. Silber gelb undurchtig und glänzend; man kann sogar noch $\frac{1}{20}$ Milligrm. Silber erkennen. Wenn in Pausen von $\frac{1}{4}$ Stunde die Ausfällung beendigt erschien, wurden einige C.C. Zehntel-Silberlösung zugesetzt, $\frac{3}{4}$ davon durch Kochsalzlösung sogleich zerstört und der Rest langsam austitrirt.

Wenn eine Lösung von Silbersalz bis auf 1 oder 2 Milligrm. im Liter ausgefällt ist, dann entsteht in ihr sowohl durch Zehntel-Kochsalz, wie durch Zehntel-Silberlösung eine Trübung, aber erstere ist gelb, undurchsichtig und glänzend, letztere dagegen weisslich und durchscheinend und diese beruht wahrscheinlich in der geringeren Löslichkeit des Chlorsilbers in einer silberreicheren Flüssigkeit als im salpetersauren Alkali. Immer wurde bei den Versuchen die Zehntel-Kochsalzlösung so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand.

Von den in nachstehender Tabelle aufgezeichneten Resultaten sind a—c mit weniger reinem Silber, nach Gay-Lussac's Methode gewonnen, erhalten; aber da das Maass seiner Unreinigkeit ermittelt war, so konnte man die Correction vornehmen. Zu d verwendete man Silber, mittelst Phosphors dargestellt, zu e solches aus essigsaurem Silberoxyd, zu den übrigen Proben diente Silber von verschiedener oben angeführten Bereitungsart, das zu g ist von Liebig selbst dargestellt.

	Gewicht des KCl		Gewicht des Silbers			Ueberschuss des Ag nach der Fällung.	Dem Silberüberschuss entsprechendes KCl.	100 Theile entsprechen Chlorkalium	
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.	nach Abzug der Verunreinigung.			nach rohem Metall.	nach reinem Metall.
a.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7976	0,0169	0,0117	69,0898	69,105
b.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7983	0,0173	0,0120	69,093	69,104
c.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,79914	0,0182	0,0126	69,098	69,103
d.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0191	0,0132	69,104	69,104
e.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0189	0,0131	69,102	69,102
f.	2,09325	2,09450	3,03618	3,03636	—	0,0055	0,0038	—	69,105
g.	1,98565	1,98685	2,88010	2,88028	—	0,0050	0,0034	—	69,099
h.	4,4759	4,4786	6,4920	6,49240	—	0,0115	0,0080	—	69,107
i.	4,7013	4,7041	6,8189	6,8193	—	0,0121	0,0084	—	69,103
k.	7,08925	7,09352	10,28258	10,2832	—	0,0185	0,0128	—	69,103
l.	8,8827	8,88805	12,8839	12,8847	—	0,0230	0,0159	—	69,105
m.	9,65585	9,6616	14,0053	14,00615	—	0,0245	0,0168	—	69,104
n.	8,0961	8,10100	11,7430	14,74373	—	0,0202	0,0139	—	69,099
o.	22,3365	22,3500	32,3980	32,4000	—	0,0572	0,0395	—	69,1034
p.	4,1246	4,12706	5,98248	5,98285	—	0,0106	0,0074	—	69,104
q.	3,2632	3,26516	4,7331	4,73338	—	0,0083	0,0057	—	69,103
r.	5,8849	5,88845	8,53575	8,53627	—	0,0149	0,0103	—	69,102
s.	5,1692	5,17232	7,49765	7,49812	—	0,0131	0,0091	—	69,104
t.	3,83185	3,83415	5,5579	5,55823	—	0,0097	0,0067	—	69,104
u.	3,8423	3,84461	5,5730	5,5734	—	0,0099	0,0069	—	69,105
v.	4,1910	4,1935	6,07880	6,0792	—	0,0108	0,0074	—	69,103
w.	5,17925	5,18237	7,5122	7,51267	—	0,0130	0,0090	—	69,101
x.	3,58975	3,59191	5,2067	5,2070	—	0,0092	0,0064	—	69,105
z.	7,2525	7,25682	10,5193	10,51995	—	0,0194	0,0128	—	69,103
								Mittel	69,103

5) *Zur Ausmittelung der Beziehungen des Silbers zum Chlornatrium*

wurde letzteres auf sechserlei Art dargestellt: 1) Das Bicarbonat des Handels, im Silbertiegel roth geglüht, wurde mit kaltem Wasser gelöst und die Lösung im Platingefäss zur Krystallisation abgedampft; die Krystalle reinigte man 10 Mal ebenso und wandelte sie durch Chlorwasserstoffgas im Platingeräth in Chlorid um, löste sie dann, decantirte die Lösung von der Kieselerde, verdunstete zur Trockne, glühte das Salz mit Chlorammonium und Platinsalmiak und verfuhr schmelzend wie beim Chlorkalium. Das so erhaltene Chlornatrium hatte 2,125—2,150 spec. Gew. und löste sich völlig klar. 2) Farbloses Steinsalz, welches nur Spuren Magnesium und Calcium enthielt, wurde sechs Mal heiss krystallisirt, die Mutterlauge stets verworfen. Das weisse Salz erschöpfte man mit 96 proc. Alkohol, digerirte es dann mit 65proc. Weingeist, der Platinchlorid enthielt, goss ab und wiederholte die Digestion mit Platinchlorid haltigem 70proc. Weingeist, bis $\frac{1}{3}$ des Salzes gelöst war. Die Lösungen wurden vereinigt. Aus dem Salzrückstand zog man mit 70proc. Platinchlorid haltigem Weingeist wieder $\frac{1}{3}$ aus und verarbeitete die Lösungen, jede für sich, wie folgt. Sie wurden in einer Platinretorte zur Trockne gebracht, mit Salmiak und Platinsalmiak der Rückstand geglüht und wie beim Chlorkalium geschmolzen. 3) Mittelst Schwefelnatrium und Soda von Metallen befreites schwefelsaures Natron wurde 10 Mal krystallisirt, zuerst mit dem doppelten, dann mit dem gleichen Gewicht Salmiaks geglüht und schliesslich mit etwas Salmiak und Platinsalmiak geschmolzen wie beim Chlorkalium. 4) Weinsaures Natron, sehr oft umkrystallisirt, wurde mehrmals mit 96proc. Alkohol ausgekocht und wie oben der Weinsteinrahm in Chlorid verwandelt. 5) Chilisalpeter, mit Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron gefällt, und 10 Mal krystallisirt wurde auf gleiche Art, wie oben vom Salpeter angegeben ist, in Chlorid umgewandelt. 6) Das aus Steinsalz erhaltene Chlornatrium (s. oben) wurde, mit seinem dreifachen Gewicht Platin-

chlorid vermischt, zur Trockne verdampft, in sehr wenig Wasser gelöst und zur Krystallhaut verdunstet, die Mutterlauge verworfen. Die Krystalle unterwarf man einer sechsmaligen Krystallisation, beseitigte einen Theil derselben und krystallisirte noch 6 Mal. Beide Antheile wurden für sich so behandelt, wie das aus dem Salpeter dargestellte Chlorkalium. In den Mutterlaugen mussten die leichter löslichen, in dem ersten Krystallanschuss die schwerer löslichen Platindoppelsalze bleiben.

Alle so gewonnenen Proben Chlornatrium waren völlig rein und ihre Lösung blieb Monate lang klar. Da das Salz ein wenig hygroskopisch ist, wurde es mit besonderer Vorsicht gewogen.

Die Resultate der Versuche sind:

	Gewicht des NaCl		Gewicht des Ag		Ueberschuss des Ag nach der Fällung.	Dem Ueberschuss entsprechendes NaCl.	100 Th. Silber entsprechen Chlornatrium.
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.			
a.	4,87865	4,88128	9,01103	9,01159	0,0071	0,00384	54,2093
b.	5,32495	5,32781	9,83535	9,83595	0,0076	0,00412	54,2088
c.	4,40145	4,40382	8,12960	8,13012	0,0062	0,00336	54,2070
d.	4,07495	4,07715	7,5266	7,52704	0,0056	0,00350	54,2070
e.	10,5751	10,5808	19,5326	19,5338	0,0146	0,00791	54,2070
f.	6,7913	6,79496	12,5438	12,5446	0,0091	0,00493	54,2060
g.	10,5192	10,5249	19,4293	19,4305	0,0145	0,0079	54,2076
h.	13,8862	13,8937	25,6483	25,6499	0,0194	0,61074	54,2081
i.	18,1874	18,1972	33,59275	33,59483	0,0257	0,01393	54,2083
k.	6,3462	6,3496	11,7216	11,72263	0,0091	0,00493	54,2089
						Mittel	54,2078

In den Versuchen a, b diente Chlornatrium von Bereitung 1 und Silber von Liebig dargestellt.

In den Versuchen c, d, e diente Chlornatrium von Bereitung 2.

In den Versuchen f diente Chlornatrium von Bereitung 3.

In den Versuchen g diente Chlornatrium von Bereitung 4.

In den Versuchen h diente Chlornatrium von Bereitung 5.

In den Versuchen i diente Chlornatrium von Bereitung 6, aus 6 Mal krystallisirtem Platindoppelsalz.

In den Versuchen k diente Chlornatrium von Bereitung 6, aus 12 Mal krystallisirtem Platindoppelsalz.

6) *Zur Ermittelung der Relation zwischen Silber und Salmiak*

diente dasjenige Salz, dessen sorgfältige Bereitungsweisen wir früher auseinandergesetzt haben. Sie wurden so mannigfaltig variirt, weil aus den Versuchen Marignac's sich ergiebt, dass die Differenzen seiner Versuche 5 Mal grösser waren, als die Fehlerquellen der Methode es mit sich bringen. Die Ausführung der Versuche war wie beim Chlorkalium.

Die Resultate der Versuche sind:

	Gewicht des Salmiaks			Gewicht des Ag		Ueberschuss des Ag nach der Fällung.	Dem Ag-Ueberschuss entsprechen-des Salz.	100 Th. Ag entsprechen-des Chlorammonium.	
	in der Luft.	im Vacuo.	als neutral angenommen.	in der Luft.	im Vacuo.			nach rohem Salz.	nach neutral angenommen.
a.	3,3885	3,3911	3,39373	6,8504	6,85083	0,00950	0,004712	49,568	49,606
b.	3,73025	3,73312	3,73437	7,54061	7,54108	0,01290	0,00645	49,581	49,605
c.	3,00675	3,09906	3,01141	6,0791	6,07872	0,0090	0,004464	49,572	49,610
d.	4,99675	5,00060	5,00398	10,10115	10,10093	0,01505	0,00742	49,577	49,611
e.	6,2398	6,2446	6,24652	12,6090	12,6098	0,01875	0,0093	49,595	49,610
f.	8,0765	8,0827	8,0852	16,3206	16,3216	0,0224	0,0111	49,588	49,604
g.	3,99975	4,00283	4,00435	8,08304	8,08354	0,0119	0,00595	49,591	49,608
h.	1,92130	1,92278	1,92333	3,88237	3,88261	0,0055	0,00273	49,593	49,606
i.	11,0004	11,0088	11,0103	22,2220	22,22336	0,0300	0,01490	49,600	49,608
k.	10,92155	10,92096	10,93151	22,0660	22,06734	0,0280	0,013888	49,599	49,602
l.	12,25095	12,26038	12,26064	24,74838	24,74991	0,0305	0,01512	49,598	49,599
m.	22,8606	22,8769	22,88778	46,1777	46,1814	0,0567	0,02812	49,597	49,600
n.	23,9534	23,9714	23,9734	48,3878	48,3908	0,0533	0,0262	49,591	49,599
o.	24,9272	24,9257	24,9278	50,3141	50,3173	0,0551	0,0273	49,592	49,601

Die Versuche a — d sind früher angestellt, ehe der Verf. wusste, dass das Chlorammon einen Ueberschuss von Säure zurückzuhalten pflegt. Daher hat er nur aus den übrigen das Mittel gezogen und diess ist 49,5944.

Das aus Flüssigkeiten krystallisirte Salz bietet kleine Differenzen dar, je nachdem es in Luft oder Vacuo gewogen wurde, dieselben lassen sich nach dem letzten Versuch o, bei welchem der Fehler vermieden wurde, corrigiren.

7) *Die Beziehungen zwischen dem salpetersauren Silberoxyd und Chlorkalium.*

Das zu diesen Experimenten erforderliche Silbernitrat wurde auf dreierlei Weise gewonnen.

1) Reines Silber in Salpetersäure gelöst, das Salz sehr oft umkrystallisirt, zuletzt in gestörter Krystallisation, im Dunkeln 6 Monate über Schwefelsäure aufbewahrt. dann im Luftstrom (frei von organischen Substanzen) bis zu constantem Gewicht geschmolzen, diente zu Versuchen a — d.

2) Das Salz von der Synthese des Silbernitrats, dessen in der dortigen Tabelle unter f Erwähnung geschehen, diente zu Versuchen e—g.

3) Durch Elektrolyse des Kalium-Silbercyanürs erhaltenes Silber in Nitrat nach den bei der Synthese angegebenen Methoden umgewandelt und geschmolzen wie unter 2) diente zu Versuchen h—k.

Das Salz war blättrig, perlglänzend und wurde in kleine Stücke zerschlagen, im Platintiegel erhitzt und so warm als möglich in die zur Aufnahme bei der Wägung bestimmte Röhre eingefüllt, dann über Schwefelsäure erkaltet. Die hygroskopischen Eigenschaften desselben sind so, dass man für Differenzen von 1 — 1½ Milligrm. nicht einstehen kann, wesshalb zu den Versuchen h — k die Wägungen im Vacuo geschahen.

Die beiden Salze wurden in dem Verhältniss von 170 salpetersauren Silberoxyds zu 74,5 Chlorkalium abgewogen, also nach Prout's Hypothese.

Das Silbernitrat löste man in dem 35fachen Gewicht Wassers, setzte für jedes Gramm Salz 4 C.C. reine Salpetersäure zu und fällte nachher mit dem Chlorkalium aus genau nach derselben Methode, die oben ausführlich beim Chlorkalium beschrieben ist. Wenn das Silbernitrat Spuren Chlorsilbers enthält, so löst es sich in Wasser völlig klar auf, sobald man weniger als das 10fache Gewicht Wasser zur Lösung verwendet.

Die Resultate der Versuche enthält nachstehende Tabelle.

	Gewicht des KCl		Gewicht des ÅgN̈		Ueberschuss des Silbernitrats.	Dem Ueberschuss entsprechendes Chlorkalium	100 Theile Silbernitrat entsprechen Chlorkalium
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.			
a.	4,7218	4,72463	10,77850	10,78100	0,01323	0,00581	43,878
b.	5,1431	5,14618	11,74020	11,74295	0,01400	0,00615	43,875
c.	10,082	10,0862	23,01000	23,0155	0,02709	0,01190	43,875
d.	15,3118	15,3210	34,9532	34,9614	0,04142	0,01817	43,874
e.	4,5159	4,5186	10,3086	10,3110	0,00960	0,00425	43,864
f.	8,9457	8,9483	20,4140	20,4190	0,02126	0,009396	43,869
g.	13,6931	13,7014	31,2574	31,2650	0,03685	0,01600	43,876
h.	7,9796	7,9844	18,2210	18,2195	0,0162	0,0112	43,884
i.	11,4234	11,4302	26,0885	26,0853	0,0223	0,0154	43,878
k.	12,5890	12,59655	28,7440	28,7438	0,0256	0,0177	43,885
						Mittel	43,8758

8) *Die Beziehungen zwischen dem salpetersauren Silberoxyd und Chlorammonium.*

Hierzu dienten Proben des Silbersalzes, welches man zu den eben angeführten Versuchen a—g gebraucht hatte, und Salmiak, wie er zu den Versuchen unter No. 6 l, m, n angewendet worden.

	Gewicht des NH_4Cl		Gewicht des ÅgN̈.		Ueberschuss des ÅgN̈.	Dem Ueberschuss entsprechendes NH_4Cl.	100 Th. ÅgN̈ entsprechen NH_4Cl.
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft..	im Vacuo.			
a.	4,6079	4,61144	14,64974	14,65317	0,00898	0,00283	31,489
b.	6,9754	6,98077	22,1767	22,1819	0,01400	0,00440	31,490
c.	7,9061	7,91217	25,1372	25,1430	0,01496	0,00470	31,487
d.	6,5788	6,5839	20,9171	20,9220	0,01230	0,00380	31,486
						Mittel	31,488

9) *Synthese des salpetersauren und schwefelsauren Bleioxyds.*

Das zu diesen Versuchen erforderliche reine Blei ist vielleicht noch mühsamer darzustellen, als reines Silber. Der Verf. hat nach vielerlei Probiren folgenden Weg eingeschlagen. Die Lösung käuflichen Bleizuckers wurde in einem grossen Bleikessel so lange bei 40—50° mit kleinen Blättern von Blei digerirt, bis alles Silber und Kupfer gefällt waren. Die filtrirte Lösung goss man in fast siedendes stark mit Schwefelsäure versetztes Wasser und zersetzte das völlig ausgewaschene Bleisulfat mit einer Lösung von $1\frac{1}{2}$fach kohlensaurem und Aetz-Ammoniak. Das so erhaltene Bleicarbonat enthielt noch Spuren Eisen, wovon man es folgendermaassen befreite: ein Theil desselben wurde in zur Lösung nicht hinreichender Salpetersäure digerirt und diese Lösung mit dem aus dem andern Theil durch Glühen im Platingefäss dargestellten Bleioxyd gekocht. Die filtrirte Lösung wurde wieder wie vorher in Bleicarbonat verwandelt und letzteres im unglasirten Porcellantiegel mittelst Cyankalium reducirt. Der nochmals unter Cyankalium geschmolzene Regulus, convex auf der Oberfläche und glänzend wie Quecksilber, wird in einen stählernen polirten Ausguss gegossen. — Eine andere Probe Bleicarbonat wurde mittelst verkohlten Seignettesalzes, welches durch Schwefelnatrium und nochmals durch weinsaures Bleioxyd von fremden Metallen gereinigt war, reducirt und zur Entfernung etwa beigemengten Alkalimetalls an der Luft geschmolzen, dabei mit thönernem Pfeifenstiel häufig umgerührt und schliesslich mit Cyankalium längere Zeit erhitzt. — Eine dritte Probe gewann man durch Zersetzung des aus dem obigen Bleicarbonat dargestellten Chlorbleis, im Gemisch mit kohlensaurem Natron, mittelst Eintragens in geschmolzenes Cyankalium. Durch wiederholtes Schmelzen in einem andern Tiegel mit Cyankalium wurde es ganz rein. Auch wurde Chlorblei im innigen Gemenge mit kohlensaurem Natron und schwarzem Fluss reducirt und das resultirende Blei erst an der Luft, dann in Cyankalium geschmolzen.

A. Die Synthese des salpetersauren Bleioxyds wurde mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie die des Silbernitrates ausgeführt. Am sichersten aber langsam arbeitet man mit einer sehr concentrirten Salpetersäure, welche das Blei sehr träge angreift und entstandenes Bleinitrat alsbald wieder fallen lässt. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so muss die Temperatur von **70°—80°** Tag und Nacht bis zur Umwandlung des Bleis unterhalten werden, sonst ist es unmöglich, das Salz nachher vollständig zu trocknen. Es ist überhaupt die vollkommene Trocknung sehr schwer und man kann stets noch Zweifel hegen, ob sie wirklich erreicht ist. Denn die Temperatur, die dazu erforderlich ist, **155°**, liegt nahe bei derjenigen **195°—200°**, bei welcher das Salz schon anfängt Säure abzugeben. Der Verf. hält für solcherlei Atomgewichts-Versuche das Bleinitrat wenig geeignet.

Die Resultate sind:

	Gewicht des Bleis		Gewicht des $\dot{Pb}\ddot{N}$		100 Th. Blei geben $\dot{Pb}\ddot{N}$	
	in der Luft	im Vacuo	in der Luft	im Vacuo		
a	103,0075	103,000	164,748	164,773	159,973	zwischen 140° und 160° getrocknet.
b	140,695	140,6887	225,033	225,0674	159,975	
c	110,2722	110,2672	176,381	176,408	159,982	
d	141,999	141,9927	227,118	227,1527	159,975	
e	148,623	148,616	237,6695	237,702	159,968	
f	124,3535	124,348	198,894	198,924	159,973	
g	100,007	100,00	159,948	159,970	159,970	im Vacuo bei 155° getrocknet.
h	200,014	200,00	319,885	319,928	159,964	
i	250,0175	250,00	399,843	399,8975	159,959	
k	250,0175	250,00	399,860	399,914	159,965	
				Mittel	159,9645	

B. Die Synthese des schwefelsauren Bleioxyds ist, wie schon Berzelius bemerkt, eine nur sehr schwer gut auszuführende Operation. Sie wurde folgendermaassen bewerkstelligt. Das Bleinitrat aus der vorigen Versuchsreihe diente als Material der Umwandlung, indem man es in möglichst wenig heissem Wasser löste, in den Bauch einer Platinretorte goss, wo sich verdünnte Schwefelsäure in etwas mehr als zur Zersetzung hinreichender Menge befand. Die Waschwässer aus dem Gefäss, in welchem

das Nitrat gelöst war, wurden ebenfalls hinzugegossen. Nach völligem Absetzen zog man mit einer Pipette die über dem Bleisulfat stehende saure Flüssigkeit ab und dampfte sie in einer Platinschale ab, die in Summa mit der Retorte gewogen war. Das schwefelsaure Blei wurde noch mehrmals gewaschen und die Waschwässer in die Platinschaale gegeben. Die Retorte wurde nun so lange bei 100° erhalten, als noch Wasser sich zeigte, und hierauf im Magnesiabad zur dunklen Rothgluth erhitzt. Da sich hierbei stets noch rothe Dämpfe zeigten, so behandelte man den Inhalt nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und verfuhr weiter wie vorher angegeben ist. Das erhitzte Bleisulfat musste in der verstopften Retorte erkalten, während darin ein Gefäss mit Chlorcalcium aufgehängt war. — Die Platinschaale, welche bei 100° erhalten war, so lange noch etwas verdampfte, wurde dann mit einer hinlänglich grossen, in der Mitte durchbohrten Porcellanschale überdeckt, durch deren Loch ein Glasrohr Ammoniakgas zu dem Inhalt führte. Die entstandenen Ammoniaksalze wurden nachher bei 300° verjagt. Es hinterblieben ausser dem Bleisulfat noch Spuren schwefelsaurer Alkalien (offenbar aus dem Kalium und Natrium des angewandten Bleis entstanden), die durch schwach schwefelsaures Wasser entfernt wurden. In den Resultaten ist für sie keine Correction angebracht, weil der Verf. den Betrag der beiden Alkalien nicht kannte. Das Bleisulfat ist in der Luft gewogen, wobei ein Fehler durch Condensation der Gase sich eingeschlichen haben kann.

	Gewicht des Bleis		Gewicht des $\dot{Pb}\ddot{S}$		100 Th. Blei geb. $\dot{Pb}\ddot{S}$	Das Blei ist dasselbe wie in Tabelle
	in der Luft	im Vacuo	in der Luft	im Vacuo		
a	141,999	141,9925	207,9295	207,9388	146,443	No. 9 A d
b	148,623	148,016	217,6045	217,6141	146,427	No. 9 A e
c	100,007	100,000	146,4125	146,419	146,419	No. 9 A g
d	200.014	200,00	292,850	292,864	146,432	No. 9 A h
e	250,0175	250,00	366,0365	366,0525	146,421	No. 9 A i
f	250,0175	250,00	366,041	366,0575	146,423	No. 9 A k
				Mittel	146,4275	

10. *Analyse des chlorsauren Kalis.*

Die nochmalige Wiederholung der Analyse dieses Salzes hat der Verf. desshalb unternommen, weil die Resultate der Versuche von Berzelius, Pelouze und Marignac nicht übereinstimmen mit denen Maumené's und Penny's.

Die Methode der Untersuchung war einerseits Zersetzung des Chlorats durch Hitze, andererseits durch Chlorwasserstoffsäure und Wägen des Rückstandes. Ersteres Verfahren hatten Berzelius und Maumené eingeschlagen, letzteres Penny.

Das zu den Versuchen dienende chlorsaure Kali ist das Salz, dessen früher bei Bereitung des Chlorkaliums Erwähnung geschehen ist; es war bis auf Spuren Kieselsäure ganz rein. Seine Zersetzung durch Hitze geschah in einem Glasballon, dessen Hals rechtwinklig umgebogen und mit einer Metallfassung mit Hahn luftdicht verkittet war. Das eingefüllte Chlorat wurde bis 200° unter 5—6maliger Evacuirung erwärmt und gewogen, dann nach Abschraubung der Metallfassung der Ballon bis in den Hals hinein mit ausgeglühtem verfilzten Asbest angefüllt und wie früher nach vorheriger Entfernung etwa eingedrungenen Wassers im Vacuo gewogen. Alle Wägungen geschahen so, dass dem Ballon ein anderer ganz gleicher als Gegengewicht diente und auf beiden Wagschalen ein das muthmasslich zu bestimmende weit überschreitendes Gewicht lag von dem man allmählich auf einer Seite so viel wegnahm, als an dieser die Substanz sich vermehrte u. s. w.

Die Zersetzung des Chlorats wurde im Magnesiabad bewerkstelligt. An dem Hahn der Fassung wurde ein 60 Centim. langes Glasrohr, zu $\frac{9}{10}$ mit feinem Silberpulver gefüllt, vorgelegt, hinter diesem zwei U Röhren mit Schwefelsäure genetztem Bimstein, und am Ende ein Entbindungsrohr, welches in eine Woolf'sche Flasche tauchte und aus dieser führte ein zweites Entwickelungsrohr in

eine Gaswanne, wo das Sauerstoffgas aufgefangen wurde. Das Erhitzen des Salzes geschah anfangs langsam und schwach, bis wieder Erstarren der geschmolzenen Masse eingetreten war, dann häufte man die Magnesia um den Ballon an, erhitzte zum dunkeln Rothglühen und deckte über die obere Parthie des Ballons ein Metallblech, auf dem glühende Kohlen sich befanden, den Hals aber erhitzte man bis 15 Centim. diesseits der Fassung ebenfalls in einem Magnesiabad bis zum dunkeln Glühen. Dasselbe geschah mit dem das Silber enthaltende Glasrohr. Trotz alledem glaubt der Verf., dass etwas, wenn auch nur äusserst wenig, Chlor der Fixirung entgangen sei. Die U Röhren zeigten niemals eine Gewichtszunahme über 0,004 Grm. so gut war das Salz getrocknet. Auch die Wägung des rückständigen Chlorkaliums wurde im Vacuo gemacht. Um eine der vier Wägungen zu ersparen, hat sich der Verf. auch eines Ballons mit zwei Hälsen bedient, davon der eine die Fassung nebst Hahn trug und sogleich mit Asbest angefüllt war, während der andere durch einen massiven Stopfen verschlossen wurde. Durch letztere Oeffnung trug man das Salz ein und verband den Ballon von der entgegengesetzten Seite mit den übrigen Apparaten. — Es ist auffallend, wie unveränderlich das Gewicht von Glasgeräthen sich erhalten hat, denn die Wägungen vor und nach den Versuchen ergaben, dass der eine Ballon von 823,917 Grm. Gewicht nach 6stündigem Erhitzen bis zum Trübwerden und 3stündiger Erkaltung 823,913, am andern Tage 823,9175 wog, der andere von 1736,409 Grm. Gewicht, wog nach 8stündigem Erhitzen und 5stündiger Erkaltung 1736,408 Grm., am andern Tage 1736,409.

Das Resultat von fünf Versuchen ist in der nachstehenden Tabelle unter den Buchstaben a—e aufgeführt, und zu ihnen dienten dreierlei verschieden bereitete Proben chlorsauren Kalis.

Die Zersetzung des Chlorats mittelst Chlorwasserstoffgas wurde in einem Ballon von hartem Glas vorgenommen. In dessen Hals war ein doppelter durchbohrter Glasstöpsel eingeschmirgelt und in dessen Bohrungen staken

dicke Glasröhren durch Reibung fest. Aussen war der Hals matt gemacht und mit einer Kautschuckkappe überzogen, deren eingefestigter Hahn eine Wägung im Vacuo ausführbar machte.

Nachdem das chlorsaure Kali in einigen Versuchen geschmolzen, in andern nicht, in den Ballon eingetragen und mit etwas Wasser übergossen war, leitete man durch das eine Glasrohr Chlorwasserstoffgas in das Wasser, während durch das andere Rohr die Gase entwichen. Diese mussten zuerst einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat, dann eine Woolf'sche Flasche mit Wasser passiren, und zuletzt traten sie in einen Schornstein. Ist die Chlorwasserstoffentwickelung zu langsam, dann bildet sich in dem mit Eis umgebenen Ballon Chlorhydrat und dieses verhindert die weitere Zersetzung, ist sie zu rasch, dann erhöht sich die Temperatur zu sehr und die chlorige Säure explodirt. Am besten vermeidet man diess durch Anwendung geschmolzenen Chlorats. Wenn die Gase im Ballon nicht mehr gefärbt sind, ersetzt man das Eis durch heisses Wasser, giesst das Waschwasser aus dem Kugelapparat in den Ballon und verdampft das Ganze unter der Kochhitze, indem man den Hals des Ballons geneigt in eine Vorlage von hartem Glas steckt. Das trockne Chlorkalium enthält stets noch Chlorwasserstoff, welches ohne Schmelzen nicht verjagt werden kann. Da nun in einem Glassgefäss Chlorkalium nicht schmelzbar ist, so fügte der Verf. eine kleine sorgfältig gewogene Quantität chlorsaures Kali und etwas Wasser hinzu, verdampfte von Neuem (wobei stets Chlorentwickelung eintrat) und erhitzte den Inhalt im Magnesiabad ziemlich hoch. Dass bei der Verdampfung wässriger Lösungen von Chlorkalium Spuren letzteren Salzes nie mit entweichen, davon hat sich der Verf. mehrmals überzeugt. — Nach diesem Verfahren sind die Analysen f—h angestellt.

	Gewicht d. K̇ C̈l		Gew. d. entwichenen Sauerstoffs		Im Silberverdichtetes Chlor	Diesem entsprechender Sauerstoff	Corrigirtes Gew. des Sauerstoffs.	100 Th. K̇ C̈l gab. Sauerst.	100 Th. K̇ C̈l gab. Chlorkalium
	scheinbares	im Vacuo	scheinbares	im Vacuo					
a	69,8835	69,8730	27,3735	27,3694	0,0075	0,0068	27,3636	39,162	60,8380
b	82,1385	82,1260	32,1745	32,1697	0,0110	0,0085	32,1612	39,1605	60,8395
c	86,5140	86,5010	33,8775	33,8725	0,0025	0,0020	32,8705	39,1560	60,8440
d	132,9430	132,9230	52,0570	32,0492	0,0085	0,0060	52,0430	39,1527	60,8473
c	127,2315	127,2125	49,8205	49,8130	0,0036	0,0028	49,8102	39,1550	60,8450
							Mittel	39,1572	60,8428

	Gewicht des chlorsauren Kalis				Gew. d, entwichenen Sauerstoffs		100 Th. K̇ C̈l gaben Sauerst.	100 Th. K̇ C̈l gaben Chlorkalium
	scheinbares	im Vacuo	nachträglich hinzugesetztes	in Summa	scheinbares	wirkliches		
f	58,7360	58,727	1,000	59,727	23,3865	23,3830	39,150	60,850
g	90,8810	90,7975	5,000	95,7975	37,5075	37,5020	39,147	60,853
h	142,3390	142,318	5,000	147,318	57,6925	57,6840	39,156	60,844
						Mittel	39,1510	60,8490
						Gesammtmittel	39,1540	60,8460

11. *Analyse des schwefelsauren Silberoxyds.*

Das Material zu diesen Versuchen wurde auf dreierlei Weise dargestellt:

1) Durch Umwandlung salpetersauren Silberoxyds, welches in eine im Platingefäss kochende verdünnte Schwefelsäure gegossen wurde. Das Salz, dreimal aus Wasser (mit Schwefelsäure angesäuert) krystallisirt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen, wurde bei 350° im Luftstrom (frei von organischen Substanzen) getrocknet. Es diente zu Versuchen a und b.

2) Reines Silber wurde im Platinkessel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, bis etwa 330° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure möglichst zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen, im Platingefäss jenseits des Kochpunkts der Schwefelsäure erhitzt und in einem erwärmten trocknen Gefäss dicht verschlossen. Es diente zu den Versuchen c und d.

3) Ein Theil dieses Salzes wurde in den schwefelsauren Waschwässern gelöst, die Lösung langsam erkaltet

und die grossen Krystalle über 300° erhitzt. Es diente zu den Versuchen e und f.

Das Silbersulfat ist sehr beständig und kann ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden, wenn nur die Luft, welche stets organische Materien enthält, abgehalten wird und die Schmelzung in Platingefässen vor sich geht. Denn Glas wird bei dieser Operation angegriffen. In gewöhnlicher Luft geschmolzen wird es stets grün und dann violett.

Die Zersetzung des schwefelsauren Silberoxyds bewerkstelligt man mittelst Wasserstoff, welches über das in einem gewogenen Glasrohr befindliche Salz, geleitet wurde. Das Wasserstoff war nach Dumas Vorgange bereitet und wurde durch geschmolzenes Kalihydrat getrocknet. Das in einem Magnesiabad liegende und in seinem letzten Drittel nicht angefüllte etwas geneigte Glasrohr wurde zuerst mit Wasserstoff gefüllt, dann von vorn nach hinten allmählich erhitzt. Wenn die Temperatur eben zur Zersetzung ausreichte, verflüchtigte sich $\dot{H}\dddot{S}$, welche in dem heissen leeren Drittel durch den Wasserstoff zersetzt wurde und hier zeigte sich dann ein Silberspiegel. Bei möglichst niedriger Temperatur kann man im Wasserstoffstrom die Schwefelsäure vom Silbersalz fast ohne weitere Zersetzung abdestilliren. Indessen ein wenig Schwefelsilber bildet sich stets und man darf daher die Operation nicht früher beendigen, bis der aus dem dunkelroth glühenden Rohr austretende Wasserstoff auf Bleipapier nicht mehr reagirt.

Nach dem Wägen im luftleeren Raum wurde das Silber stets in Salpetersäure gelöst, wobei niemals sich Schwefel abschied und die Glasröhre von Neuem gewogen, wobei sich nur eine Gewichtsverminderung von 0,002 Grm. herausstellte.

Das Resultat der Analysen war:

	Gewicht des $\dot{A}g\dddot{S}$		Gewicht des Silbers		100 Th. $\dot{A}g\dddot{S}$ gaben Silber
	scheinbares	wirkliches	scheinbares	wirkliches	
a	72,141	72,137	49,922	49,919	69,200
b	60,2545	60,251	41,6945	41,692	69,197
c	81,028	81,023	56,074	56,071	69,204
d	83,120	83,115	57,5265	57,523	69,209
e	55,7195	55,716	38,5615	38,5595	69,207
f	63,926	63,922	44,238	44,2355	69,202
					Mittel 69,203

Vergleicht man nun die Resultate der angeführten Versuche mit den Zahlen, die nach Prout's Hypothese statt ihrer erhalten werden müssen, so ergeben sich solche Differenzen, dass sie der Verf.. nach der Genauigkeit der Wägungen, der Zuverlässigkeit seiner Methoden und der möglichsten Reinheit der angewandten Materialien nicht mehr in die Grenze der Fehlerquellen glaubt verweisen zu dürfen. Diese Annahme wird überdiess unterstüzt, durch die Uebereinstimmung der Resultate früherer Forscher mit denen des Verf. rücksichtlich einiger der untersuchten Stoffe und durch die grosse Uebereinstimmung der Zahlen für dieselben Verbindungen, obwohl letztere auf verschiedene Weisen dargestellt und nach verschiedenen Methoden untersucht wurden. Wenn man daher nicht annehmen will, dass manche Verbindungen durch irgend einen *unbekannten* Stoff verunreinigt gewesen seien — welche Möglichkeit freilich nicht in Abrede gestellt werden kann — dann sprechen die Zahlen ihrer Analyse zu stark gegen Prout's Annahme, vorausgesetzt, dass man an den Methoden der Untersuchung keinen Makel aufzufinden vermag.

Stellen wir die Zahlen zusammen, so ergiebt sich folgende Uebersicht. Angenommen, die Atomgewichte nach Prout seien für

Chlor	35,5
Schwefel	16,0
Stickstoff	14,0
Silber	108,0
Kalium	39,0
Natrium	23,0
Blei	103,5

so ist das Verhältniss zwischen

	nach Prout.	nach dem Verf.
Silber u. Chlor	= 100: 32,870	= 100: 32,8445
„ „ Schwefel	= 100: 14,814	= 100: 14,852
„ „ Silbernitrat	= 100: 157,404	= 100: 157,473
„ „ Chlorkalium	= 100: 68,981	= 100: 69,103
„ „ Chlornatrium	= 100: 54,166	= 100: 54,2078
„ „ Chlorammonium	= 100: 49,537	= 100: 49,5944
$\dot{Ag}\dddot{N}$ und KCl	= 100: 43,823	= 100: 43,878
„ „ NH_4Cl	= 100: 31,470	= 100: 31,488
Blei und $\dot{Pb}\dddot{N}$	= 100: 159,903	= 100: 159,969
„ „ $\dot{Pb}\overline{\overline{S}}$	= 100: 146,376	= 100: 146,427
$\dot{K}\dddot{Cl}$ und KCl	= 100: 60,8163	= 100: 60,846
$\dot{Ag}\dddot{S}$ und Silber	= 100: 69,230	= 100: 69,203

Nimmt man die Beziehungen zwischen Silber und Chlor und zwischen Silber und Silbersulfat aus, so ergiebt sich überall eine Differenz über die Abweichungen der Mittel hinaus zwischen Prout's Zahlen und denen des Verf., die sich herausstellt

für AgS $= \frac{38}{14814}$ d. i. 8 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{Ag}\dddot{N} = \frac{71}{157404}$ d. i. 4 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für Ag:KCl $= \frac{122}{68981}$ d. i. $13\frac{1}{2}$ Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der ersuche,

für $Ag:NaCl = \frac{42}{54166}$ d. i. 14 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $Ag:NH_4Cl = \frac{57}{49537}$ d. i. 6 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{A}g\dddot{N}:KCl = \frac{55}{43823}$ d. i. 3 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{A}g\dddot{N}:NH_4Cl = \frac{18}{31470}$ d. i. 6 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{P}b\dddot{N} = \frac{66}{159903}$ d. i. 3 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{P}b\dddot{S} = \frac{51}{146376}$ d. i. 2 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche.

Die Zahlen für die Atomgewichte der obengenannten Körper berechnen sich nach den angeführten Versuchsreihen folgendermaassen:

Aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis, welches an Sauerstoff enthält

39,154	nach	Stas,
39,150	„	Berzelius,
39,156	„	Pelouze,
39,161	„	Marignac,

ergiebt sich, das Gewicht des Sauerstoffs = 8 gesetzt für

	Chlorkalium	=	74,59	
	Silber	=	107,943	
	Chlor	=	35,46	nach Marignac 35,468
	Kalium	=	39,13	
	Natrium	=	23,05	
	Ammonium	=	18,06	
Daraus f.	Stickstoff	=	14,041	
	Schwefel	=	16,0371	
	Blei	=	103,453	(aus d. Synthese d. $\dot{P}b\dddot{S}$)
			103,460	(„ „ „ „ $\dot{P}b\dddot{N}$)

Vergleicht man in dieser Zahlentabelle die Gewichte des Ammoniums und Stickstoffs mit einander, so ergiebt sich eine Differenz von 4,02 zwischen beiden und diese sollte 4,00 sein. Daraus folgt, dass entweder die Synthesen des Silbernitrats falsch sind, oder dass das Atomgewicht des Wasserstoffs um $\frac{1}{200}$ seines Werths unrichtig bestimmt ist. Der Verf hält das Letztere für wahrscheinlich und wird zur näheren Feststellung der Thatsache die Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers nach einer neuen Methode wieder aufnehmen.

XII.
Ueber einige Salze der Selensäure.

Mit besonderer Rücksicht auf die Zusammensetzung isomorpher Verbindungen hat E. Wohlwill einige Salze der Selensäure studirt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 169).

Unter den wenigen bisher bekannten Darstellungsweisen der Selensäure hat der Verf. eine als besonders bequem eingeschlagen, nämlich die Umwandlung der selenigen Säure durch Chlor bei Anwesenheit von Wasser. Man hat von dieser Methode wahrscheinlich desshalb so selten Gebrauch gemacht, weil man sich ihrer nur zur Bereitung von Salzen, nicht aber der freien Säure bedienen darf. Denn die gleichzeitig entstehende Salzsäure ($\ddot{Se}, \dot{H}$ und $Cl = \dddot{Se}$ und HCl) reducirt selbst in der Kälte ein wenig, bei gelindem Erwärmen aber vollständig die gebildete Selensäure zu seleniger Säure. Wenn man aber, wie der Verf. es that, eine hinreichende Menge von kohlensaurem Kupferoxyd zu der Lösung von seleniger Säure hinzugefügt und bis zur völligen Lösung des Salzes Chlor einleitet, hierauf, nachdem das freie Chlor bei niedriger Temperatur an der Luft verdampft ist, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kupferoxyd neutralisirt, so erhält man eine

von seleniger Säure fast ganz freie Lösung von Kupferchlorid und selensaurem Kupferoxyd. Denn das selenigsaure Kupferoxyd, welches etwa unverwandelt geblieben, scheidet sich als unlöslicher blauer Niederschlag aus. Das selensaure Kupferoxyd lässt sich vom Chlorid leicht entweder durch Krystallisation oder durch Ausfällung mittelst Weingeists trennen. Der bläulich weisse Niederschlag des Seleniats muss jedoch schnell filtrirt werden, bevor er krystallinisch wird, sonst hüllt er leicht vom Chlorid ein. Durch Krystallisation ist dann das Salz zu reinigen. Je reicher die Lösung an Kupferchlorid ist, um so schöner und schärfer bilden sich die Krystalle des Seleniats aus und desto mehr einzelne Individuen erhält man. Reine Krystalle aber erhält man erst durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren.

In wenig Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gewinnt man aus ihnen leicht die Selensäure vollständig. Aus dem selensauren Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoff nur sehr schwierig und selbst nach wiederholter Behandlung kaum vollständig die Säure abscheiden, da das Schwefelblei immer einen Antheil selensaures Salz einhüllt.

Der Verf. hat bei Gelegenheit der Darstellung seleniger Säure eine Beobachtung gemacht, welche Vorsicht bei diesem Experiment empfiehlt, um sich vor starken Verlusten zu schützen. Sobald nämlich die concentrirte Lösung ihre letzten Antheile Wasser und Salpetersäure abzugeben im Begriff ist, geräth sie momentan in heftiges Wallen und unter einem explosionsartigem Stosse erfolgt die Krystallisation der selenigen Säure, während ein namhafter Antheil davon in weissen Nebeln sich verflüchtigt. Ganz besonders auffällig ist diess Phänomen, wenn recht reines Selen zur Oxydation gedient hatte. Man muss daher diese Operation in einer Retorte vornehmen und den Inhalt der Vorlage nicht verwerfen, wenigstens nicht den, welcher gegen Ende des Verdampfens aufgesammelt ist.

Die Versuche des Verf. isomorphe Salze zusammen krystallisiren zu lassen, umfassen besonders die Gruppe

der Form des Eisenvitriols und da er mehrfach je ein Sulfat und Seleniat verschiedener Basen unter einander mischte, so liess sich hier Aufschluss über die noch zweifelhafte Ansicht erwarten, ob in solchen Fällen die Anwesenheit von vier Salzen anzunehmen sei und ob sich diese Anwesenheit irgendwie in der Krystallisation der Salze bemerkbar mache.

Eisenvitriol und selensaures Kupferoxyd krystallisiren in der Form des Eisenvitriols, wenn die Mischung nicht mehr Kupfersalz als Eisensalz enthält, die Krystalle sind langgezogene Prismen einfachster Combination; sie bestehen aus $\left.\begin{matrix}\frac{3}{5}\dot{Fe}\dddot{\bar{S}}\\ \frac{2}{5}\dot{Cu}\dddot{\bar{Se}}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$.

Eisenvitriol und selensaures Nickeloxydul verhalten sich wie die vorige Mischung. Die Krystalle sind weisslich grün, verändern sich schnell an der Luft und bestehen aus $\left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{Fe}\dddot{\bar{S}}\\ \frac{1}{3}\dot{Ni}\dddot{\bar{Se}}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$, obwohl das selensaure Nickeloxydul für sich nie mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt. Es versteht sich wohl von selbst, dass auch grössere Mengen Niekelsalz in die Verbindung mit Eisenvitriol eingehen können, die obige Zusammensetzung besass der erste Krystallanschuss von der Eisenvitriolgestalt.

Schwefelsaure Magnesia und selensaures Kupferoxyd. Aus einer Mischung von etwa $\frac{1}{3}$ Kupfersalz und $\frac{2}{3}$ Talkerdesalz schiessen blassblaue Krystalle von der Eisenvitriolform an, die nahezu aus $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}\dot{Mg}\dddot{\bar{S}}\\ \frac{1}{4}\dot{Cu}\dddot{\bar{Se}}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$ bestehen. Analog fand Lefort eine Mischung des Handels von Zink- und Kupfervitriol.

Zinkvitriol und selensaures Kupferoxyd, in denselben Verhältnissen wie die beiden vorigen Salze gemischt, geben zuerst etwas Salz von Farbe und Form des Kupfervitriols, dann blassblaue Krystalle von einfachster Gestalt des Eisenvitriols und der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}\dot{Zn}\dddot{\bar{S}}\\ \frac{1}{4}\dot{Cu}\dddot{\bar{Se}}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$.

Nickelvitriol und selensaures Kupferoxyd, ersteres Salz im Ueberschuss, gaben zuerst rhombische, dann Krystalle von Eisenvitriolform und grüner Farbe, sehr leicht verwitternd.

In den Mischungen selensaurer Salze unter sich scheint die Form des Kupfervitriols eine hervorragende Rolle zu spielen.

Selensaures Eisenoxydul lässt sich nur in Kohlensäure oder Wasserstoffgas unzersetzt aufbewahren; es krystallisirt bei 0^0 mit den verwickeltelten Flächen des Eisenvitriols. Die Krystalle verlieren beim Aufbewahren Wasser, werden matt und bilden ein Aggregat Krystalle von anderer Form. In höherer Temperatur scheidet es sich in Gestalt des Kupfervitriols aus mit 5 Aeq. Wasser, und daher rührt es augenscheinlich, dass in den Mischungen selensaurer Salze unter einander die Form des Kupfervitriols die herrschende ist, da die Seleniate des Zinks und Nickels ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Aeq, Wasser krystallisiren.

Nur das selensaure Kupferoxyd und Nickeloxydul geben zuerst monoklinische Krystalle, wenn sie zu gleichen Theilen gemischt sind, und diese bestehen aus $\left.\begin{matrix}\tfrac{1}{2}\dot{N}i\\ \tfrac{1}{2}\dot{C}u\end{matrix}\right\}\dddot{Se} + 7\dot{H}$. Darnach erhält man quadratische Krystalle, in denen jedoch viel Kupfersalz enthalten ist.

Dagegen liefern die Seleniate des Kupfers und Zinks keine monoklinen Gestalten, sondern nur solche von Kupfervitriolform.

Die den Alaunen entsprechenden Verbindungen der Selensäure verhalten sich ganz wie die wirklichen Alaune, was ihre Krystallform anlangt. Dagegen sind alle leicht löslich in kaltem Wasser und der Natronalaun ist nur schwer in kleinen Krystallen zu erhalten. Am schwierigsten ist der Chromalaun der Selensäure darzustellen, weil während der Reduction der Chromsäure bei zu hoher Temperatur die nicht krystallinische Modification entsteht.

Genaueres über selensaure Kali-Thonerde hat schon früher A. Weber mitgetheilt.

Die analytische Bestimmung der Selensäure neben der Schwefelsäure hat der Verf. nach Berzelius Methode durch Glühen der Barytsalze im Wasserstoffstrom so unzulänglich gefunden, dass er sich zu einer indirecten Bestimmungsweise veranlasst sah. Er schmolz das gewogene Gemenge der Barytsalze mit kohlensauren Alkalien und erfuhr aus dem $\dot{Ba}\ddot{C}$ den Gehalt an Baryt. Da nun 0,6566 Th. $\dot{Ba}$ in 1 Th. $\dot{Ba}\dddot{S}$ und 0,5472 Th. in 1 Th. $\dot{Ba}\dddot{Se}$ enthalten sind, so genügten zur Berechnung folgende Gleichungen, in welchen bedeuten: A das Gesammtgewicht der beiden Barytsalze, x das des schwefelsauren, y das des selensauren Baryts und a den Barytgehalt in beiden Salzen.

$$y = \frac{0,6566\,A - a}{0,6566 - 0,5472}$$

$$x = A - y.$$

Ausserdem wurde zur Controle in dem Filtrat von kohlensauren Baryt durch schweflige Säure das Selen reducirt, was freilich keine sehr zuverlässigen Zahlen liefert. Es ist aber auch die Bestimmung durch Schmelzen der Barytsalze nicht ganz genau, weil beim Verbrennen des Filtrums stets etwas Selensäure reducirt wird. Daher stehen auch in den sämmtlichen Analysen die Zahlen für die Selensäure unter den berechneten.

XIII.

Die Arsenikesser in Steiermark.

Beobachtungen zusammengestellt von

Dr. Eduard Schäfer

k. k. Professor an der medic.-chirurg. Lehranstalt zu Gratz.

(Aus den Sitzungsbr. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. XLI. Bd.)

Dass es in Steiermark Leute gibt, die Arsenik essen, war vielen Aerzten hier zu Lande schon lange bekannt,

wurde von Männern der Wissenschaft, welche die Obersteiermark besuchten, ebenfalls erwähnt, von Anderen aber wieder geleugnet und dabei besonders hervorgehoben, dass dergleichen Individuen eine weisse Substanz geniessen, die jedoch nichts Anderes als Kreide wäre, um ihrer Umgebung den Schein zu bewahren, dass der Genuss des Arseniks sie vor allen Krankheiten schütze, und um durch diese Täuschung ihren anderweitigen Arzneihandel, den sie als Kurpfuscher treiben, zu begünstigen.

Gerüchte, Thatsachen in dieser Beziehung mussten ohne Bedeutung bleiben, so lange nicht der Beweis durch die chemische Untersuchung eines Secretes von einem vermeintlichen Giftesser hergestellt werden konnte.

Einen solchen Beweis lieferten wir unter Anderem im Julihefte 1857 der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Band XXV, Seite 489; der dort erwähnte und untersuchte Harn eines Gebirgsträgers enthielt deutlich Arsen.

Diese veröffentlichte Thatsache musste vieles Interesse erregen, und, obwohl dieselbe als chemische Beobachtung vereinzelt dastand, die damals noch sparsam bekannten ärztlichen Beobachtungen bestätigen.

Geleitet durch die Wichtigkeit, welche dieser Gegenstand in gerichtlicher Beziehung hat, veranlasste der k. k. Landes-Medicinalrath Herr Dr. Julius Edler von Vest ein Rundschreiben an die meisten Aerzte, ihre Erfahrungen diessfalls mitzutheilen. Es liefen 17 Berichte aus allen Gegenden von Steiermark ein, von welchen die aus dem nördlichen und nordwestlichen Theile von grossem Interesse sind*).

Der Raum dieser Blätter erlaubt es nicht, die detaillirten ärztlichen Erfahrungen mitzutheilen und wir wollen daher nur, aus dem Ganzen Folgendes wiedergeben.

---

*) Werthvolle Aufzeichnungen liegen unter Anderen vor von den Herren Doctoren Schidler in Lamprecht, Holler in Hartberg, Kropsch i Leoben und Knappe in Oberzeiring.

Verbreitung der Arsenikesser.

Der nördliche und nordwestliche Theil des Landes ist der Sitz der Arsenikesser; so zählt z. B. der Bezirk Hartberg 40, der Bezirk Lamprecht, Leoben, Oberzeiring viele Arsenikesser; vereinzelte Beobachtungen liegen von anderen Bezirken vor. Der Süden von Steiermark ist frei davon, nur in der Gegend von Pettau werden wieder Arsenikesser namhaft gemacht.

Form und Dosis des Arsenikgenusses.

Vor allem wird der weisse Arsenik genossen, auch der gelbe käufliche, und der in der Natur als Auripigment vorkommende gelbe Arsenik.

Arsenikesser beginnen mit der Dosis von der Grösse eines Hirsekorns und steigen nach und nach bis zu Dosen von der Grösse einer Erbse; von Aerzten gewogene Mengen, welche vor ihren Augen verzehrt wurden, sind 2, 4½, 5½ Grane arseniger Säure!

Diese allgemein sowie genau bezeichneten Mengen nehmen sie entweder täglich oder jeden zweiten Tag, oder ein bis zweimal in der Woche; im Bezirke Hartberg herrscht folgende Sitte: „Zur Zeit des Neumondes wird mit dem Genusse des Arseniks ausgesetzt, im zunehmenden Monde mit der relativ kleinsten Gabe angefangen und bis zur Zeit des Vollmondes gestiegen, vom Tage des Vollmondes an wird die Gabe vermindert, und dabei in steigender Dosis von Tag zu Tag Aloë genommen, bis starke Diarrhöe erfolgt.“

Gleich nach dem Genusse enthält man sich des Trinkens; so wie einige Arsenikesser Mehlspeisen dem Fleischgenusse vorziehen, hüten sich Andere vor dem Fettgenusse; der grössere Theil aber verträgt alle Speisen und ist dem Genusse geistiger Getränke sehr ergeben. Die älteren, d. h. länger dem Genusse des Arseniks ergebenen Individuen empfinden bald nach der Einnahme eine angenehme Wärme im Magen, erbrechen sich auch bei grösse-

ren Dosen nicht und empfinden höchstens bei übermässigem Genusse eine Eingenommenheit des Kopfes.

Stand, Geschlecht und Alter.

Arsenikesser sind in der Regel starke, gesunde Leute, zumeist der niederen Volksclasse angehörig — Holzknechte, Pferdeknechte, Schwärzer, Waldhüter. —

Obwohl das weibliche Geschlecht dem Arsenikgenuss nicht abhold ist, so gehört doch die grösste Zahl der Arsenikesser dem männlichen Geschlechte an, sie verfallen schon oft im frühen Alter (18. Jahr) in diese Gewohnheitssünde und werden dabei alte Leute (76 Jahre); dabei sind sie muthig und rauflustig — und von regem Geschlechtstriebe; letzteres ist in mehreren Berichten als ein Merkmal des Arsenikgenusses angeführt.

Veranlassung zum Arsenikessen ist der Wunsch „gesund und stark zu bleiben" und sich dadurch vor Krankheiten jeder Art zu schützen; selten wird der Arsenikgenuss bei schon Kränkelnden begonnen, obwohl (von einer Seite bestritten) er auch gegen Schwerathmigkeit gebraucht wird.

Gewöhnlich bleibt der Arsenikesser auch bei längerem Genusse (20—30 Jahre) gesund, fühlt bei geringeren Dosen und zeitweiligem Aussetzen des Giftes eine Schwäche des ganzen Körpers, die denselben zu erneutem Genusse anspornt.

Obwohl die unverwüstliche, durch die härtesten Lebenseinflüsse gestählte Gesundheit unserer Aelpler einen Panzer gegen den Arsenik bildet, und der langsame und mit kleinen Dosen beginnende, nach und nach steigende Genuss den Organismus zur Aufnahme grösserer Mengen vorbereitet findet, so enden doch gewiss viele Arsenikesser mit einem Siechthume ihres sonst unverwüstlichen Körpers. —

Der Grund, warum der Genuss des Arseniks eine so grosse Verbreitung hat, dürfte darin zu suchen sein, weil dessen Anwendung und anscheinend günstige Wirkung

bei Pferden, die schon lange bekannt ist, auch den Menschen dazu verlockte.

Nach Schilderung dieser interessanten und genau documentirten Erhebungen gehen wir zur Analyse des Harns eines Arsenikessers über, welcher uns durch die gütige Verwendung des Herrn Dr. Knappe aus Oberzeiring zukam. Derselbe sammelte den Harn sorgfältig und schickte denselben in Fläschchen, versiegelt und wohl verpackt ein.

Die Angaben über diesen Arsenikesser sind folgende: „Johann W . . . . . r, 30 Jahre alt, klein, kräftig gebaut, die Musculatur stark entwickelt, seines Erwerbes ein Holzknecht, war stets gesund. Derselbe isst Arsenik seit 12 Jahren; anfangs nahm er ganz kleine Körnchen, später wöchentlich zweimal grössere Stückchen; in den ersten Wochen fühlte er eine grosse Schwäche, welche sich aber immer nach einer neuen Einnahme wieder verlor; dabei habe er niemals ein Brennen im Halse oder dem Magen verspürt. Nur einmal als er nach Genuss eines grösseren Quantums geistiger Getränke, um sich angeblich das Unwohlsein zu vertreiben, ein ungefähr Feldbohnen grosses Stück weissen Arsenik (!) genommen habe, fühlte er grosse Eingenommenheit des Kopfes.

Die Beobachtung begann am 21. Februar d. J. An diesem Tage will er bereits ein Stückchen weissen Arsenik eingenommen haben; am 22. Februar nahm er ein Stückchen weissen Arsenik, es wog 4½ Grane, zerknirschte es mit den Zähnen und verzehrte es in Gegenwart des Herrn Dr. Knappe; ebenso am 23. ein Stückchen, es wog 5½ Grane. Er ass während dieser Zeit mit Appetit die ihm vorgesetzten Speisen, trank viel geistige Getränke, und entfernte sich ganz wohl am 24. Februar; er gestand, dass er drei- bis viermal in der Woche die oben bezeichneten Mengen zu sich nehme.

Analyse des Harns.

Vom 21. Februar. Die überschickte Menge betrug 460 C.C., es war blos ein Theil der täglichen Harnmenge.

Nachdem derselbe im Wasserbade ein wenig eingedampft war, wurden die organischen Substanzen desselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört; nach dem Erkalten und Filtriren wurde durch 18 Stunden in die auf 70° Cels. erwärmte Flüssigkeit gewaschenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, und nach längerem Stehen die früher kalt mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Flüssigkeit durch Filtriren von dem entstandenen Niederschlage getrennt, derselbe dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und im Filter mit Ammoniak digerirt; das gelöste wurde im Wasserbade abgeraucht, der Rückstand mit Salpetersäure zwei Stunden lang oxydirt, und nach dem Abrauchen derselben, mit Schwefelsäure bis auf 150° Cels. erwärmt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen organischen Substanzen durch Filtriren getrennt.

Diese Lösung wurde, nachdem sie mit Ammoniak alkalisirt war, mit einer ammoniakhaltigen Bittersalzlösung, der nur soviel Salmiak zugesetzt war, als zur Lösung der gefällten Magnesia nothwendig war, versetzt, und die wenigen nach 72 Stunden an den Wandungen des Glases sich absetzenden Krystalle nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit vom Filter in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung in einen, durch eine halbe Stunde arsenfreies Wasserstoffgas entwickelnden Marsh'schen Apparat geschüttet; nach längerem Glühen des entweichenden Gases konnte blos ein kleiner brauner Anflug hinter der geglühten Stelle erhalten werden, welcher jedoch in einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde erwärmt, citronengelb wurde; dieser citronengelbe Anflug verflüchtigte sich in einem Strome von salzsaurem Gase nicht.

Wir führen diese bekannte Methode, weil es sich um einen so wichtigen Gegenstand handelt, ausführlich an, um uns auch bei den folgenden Untersuchungen darauf zu beziehen.

Die überschickte Harnmenge des 22. Februar betrug 625 C.C.; sie lieferte bei der quantitativen Bestimmung (wie oben) nur Spuren von arsensaurer Bittererde-Ammo-

niumoxyd; daraus bildete sich im Marsh'schen Apparate ein exquisiter Arsenspiegel.

Untersuchung desselben.

Er wurde in drei Theile getheilt: ein Theil verflüchtigte sich leicht mit weissen Dämpfen, die nach Knoblauch rochen; der zweite Theil wurde im Schwefelwasserstoffstrome bei Erwärmung desselben citronengelb und verflüchtigte sich in einem Strome von salzsaurem Gase nicht; der dritte Theil wurde in einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. gelöst, zur Lösung ein Tropfen salpetersaure Silberoxydlösung hinzugelassen, und mit einem Glasstabe Ammoniakflüssigkeit hinzugetupft, es entstand dabei eine gelbe Trübung.

Der Urin des 23. Februar wurde in einem Fläschchen versiegelt aufbewahrt, um allenfällige Zweifel über diesen Gegenstand durch ein vorhandenes Object auszugleichen.

Urine von andern Arsenikessern konnten ungeachtet der Mühe. die man dem Gegenstande schenkte, nicht übermittelt werden, weil der wirkliche Arsenikesser den Genuss verheimlicht und sich desshalb nicht kennzeichnen will.

Obwohl beiläufig nur ein Drittheil einer Tagesharnmenge der Untersuchung zu Gebote stand, so stehen doch die gefundenen Spuren des Arseniks im Harne mit dessen Einnahme nicht im Einklange. Wenn man jedoch die schwere Löslichkeit der arsenigen Säure so wie die langsame Ausscheidung derselben nach erfolgter Resorption berücksichtigt und bedenkt, dass der grössere Theil durch den Stuhlgang entleert werden dürfte, so sind die gefundenen Spuren des Arseniks im Harne leicht begreiflich.

Auch bestätigen die nachfolgenden Analysen des Blutes sowie der Se- und Excrete eines Pferdes die Richtigkeit des vorstehenden.

Zu den unfreiwilligen Arsenikessern in Steiermark gehören noch die nutzbaren Hausthiere. Ueber das Arsenikfüttern bei Pferden beklagen sich viele Landwirthe, können jedoch ihren Bediensteten desshalb nicht auf die

Spur kommen, weil dieselben heimlich Arsenik dem Futter einstreuen.

Da in den Berichten grosse Gaben benannt werden, welche dem Pferdefutter einverleibt werden, so war es wichtig, darüber genaue, mit den Analysen der Se- und Excrete in Verbindung stehende Beobachtungen anzustellen; dazu diente ein vierjähriges Pferd von der st. st. Thierheilanstalt, welches wegen ausgebreiteter Speichelfisteln unheilbar, und desshalb zur Vertilgung bestimmt war.

Der provisorische Director dieser Anstalt, Hr. Landesthierarzt Dr. Ritter von Koch war so gefällig, die Versuche anzustellen und seine Beobachtungen darüber mir mitzutheilen.

Das Pferd erhielt in dem Zeitraume von 23 Tagen in steigender Gabe, die mit 5 Gran am ersten Tage begonnen und mit 100 Gran am letzten endete — 555 Grane arseniger Säure.

In den ersten zwei Drittheilen der Beobachtungszeit liess sich ausser einer auffallenden Munterkeit, die sich bis zur Aufgeregtheit steigerte, an dem Thiere nichts weiteres beobachten; an dem Drüsenleiden war keine bemerkbare Veränderung; am Schlusse des zweiten Drittheils der Beobachtungszeit entstand Diarrhöe (das Thier litt übrigens schon vor dem Gebrauche des Arseniks an Darmkatarrh); es wurde desshalb durch drei Tage der Arsenik ausgesetzt. — An den kranken Drüsen entstanden neue Geschwürbildungen.

In den letzten drei Tagen der Beobachtungszeit wurden dem Thiere 50, 60, 100 Grane arseniger Säure vollständig einverleibt; es zeigte sich bei diesen grossen Dosen keine auffallende Erscheinung — zwölf bis fünfzehn Athemzüge, fünfzig bis sechzig Pulsschläge in der Minute — es harnte öfters und sparsam.

An dem letzten Beobachtungstage wurden die Excremente, der Harn, der Speichel, der während einer Fütterung aus den Fisteln sich entleerte, sowie das durch einen Aderlass gewonnene Blut gesammelt und diese Objecte, wie folgt, einer chemischen Analyse unterzogen.

Die Untersuchungsmethode war die oben angeführte. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. In 53 C.C. Speichel war nur eine Spur von Arsen nachweisbar.

II. Der während 24 Stunden mit der grössten Genauigkeit gesammelte Harn betrug nur 29,96 C.C. — eine sehr geringe Quantität; ein Liter davon enthielt 0,012 Grm. arsensaure Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, welche 0,006 Grm. oder 0,082 Granen arseniger Säure entsprechen; somit war in der ganzen Harnmenge 0,018 Grm. oder 0,246 Grane arseniger Säure enthalten.

III. Achtzehn Loth Blut enthielten 0,03 Grm. arsensaure Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, welche 0,0156 Grm. oder 0,214 Grane arseniger Säure entsprechen.

IV. Von 5 Pfd. Excrementen wurden 20 Lth. untersucht; sie enthielten 0,15 Grm. arsensaurer Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, diese entsprechen 0,079 Grm oder 1,08 Granen arseniger Säure; in den sämmtlichen Excrementen, vorausgesetzt, wenn die Vertheilung eine gleichmässige wäre, war 8,64 Grane arsenige Säure zu finden.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass bei diesem Pferde die ausgebreiteten Speichelfisteln bis auf zwei kleine Fistelöffnungen heilten und dieses ohne weiteres Zuthun; es wurde entlassen.

Es wird als eine bekannte Thatsache erzählt, dass Pferde bei Jahre langem Gebrauche des Arseniks fett und muthig werden, dass aber auch beim plötzlichen Aussetzen des Arseniks dieselben ebenso schnell zu Grunde gehen.

Ueber den Zusatz des Arseniks zum Futter des Rindes und anderer Hausthiere enthalten die Berichte ebenfalls Andeutungen; der chemische Nachweis konnte jedoch bis jetzt noch nicht geführt werden.

Diese Beobachtungen sind desshalb von Interesse, weil sie zeigen, wie schnell sich der Organismus einem so heftig wirkenden Gifte accommodirt, sie zeigen ferner, dass die Ausscheidung des Giftes durch die Nieren eine geringe und desshalb lange andauernde, die Anhäu-

fung desselben im Blute eine ziemlich bedeutende ist, dass jedoch ein namhafter Theil des Giftes durch den Darmcanal entleert werde.

Es wird wohl lange dauern bis eine so eingewurzelte, die kräftigste Körperconstitution untergrabende Gewohnheitssünde ausgerottet sein wird. Hängen doch die so häufigen Vergiftungen hier im Lande (denn während unserem zweijährigen Wirken als Gerichtschemiker waren unter zwanzig Vergiftungsfällen — dreizehn Arsenikvergiftungen) mit diesem so genau gekannten und überall vorkommenden Gifte zusammen.

XIV.

Ueber die mehratomigen Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe.

Von

A. W. Hofmann.

(Aus d. Sitzungsbr. d. k. Preuss. Acad. zu Berlin. October 1860.)

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die mehratomigen Ammoniak-Abkömmlinge, deren Studium mich seit längerer Zeit beschäftigt, bin ich zu einigen allgemeinen Anschauungen über die Construction dieser Körpergruppe gelangt, welche ich mir erlaube, der Academie vorzulegen.

Betrachten wir zunächst die Basen, welche der Wechselwirkung zwischen Monaminen und zweiatomigen Chlorüren oder Bromüren ihre Entstehung verdanken, und wählen wir, um das Allgemeine im Concreten sich abspiegeln zu lassen, als Beispiel der Letzteren das Aethylendibromür.

Dieser Körper vermag, je nach den Umständen, entweder zwei oder ein Molekül Monamin zu fixiren; es ent-

stehen zwei Reihen von Salzen, die eine zweiatomig, die andere einatomig, deren Zusammensetzung, wenn man den Fall des Ammoniaks selber ins Auge fasst, in folgender Formel gegeben ist:

I. Zweiatomige Reihe

Aethylen-Basen

$[(Ɛ_2H_4)''H_6N_2]''Br_2$
$[(Ɛ_2H_4)''_2H_4N_2]''Br_2$
$[(Ɛ_2H_4)''_3H_2N_2]''Br_2$
$[(Ɛ_2H_4)''_4N_2]''Br_2$

II. Einatomige Reihe.

Bromoäthyl-Basen

$[(Ɛ_2H_4Br)H_3N]Br$
$[(Ɛ_2H_4Br)_2H_2N]Br$
$[(Ɛ_2H_4Br)_3HN]Br$
$[(Ɛ_2H_4Br)_4N]Br$

Es sind diess nicht die einzigen Verbindungen, welche sich in der gedachten Umbildung erzeugen können. Das in den Salzen der zweiten Reihe vorhandene Brom lässt sich ganz oder theilweise als Bromwasserstoffsäure eliminiren, gebildet entweder auf Kosten vorhandenen Wassers — in welchem Falle sich dem Brom die Atomgruppe HO substituirt — oder auf Kosten des Aethylens selber, in welchem Falle sich vinylirte Verbindungen erzeugen. Zu den erstgenannten Klassen gesellen sich demnach noch zwei weitere Gruppen, welche in folgender Weise formulirt werden können:

III. Oxäthyl-Basen

$[(Ɛ_2H_4HΘ)H_3N]Br$
$[(Ɛ_2H_4HΘ)_2H_2N]Br$
$[(Ɛ_2H_4HΘ)_3HN]Br$
$[(Ɛ_2H_4HΘ)_4N]Br$

IV. Vinyl-Basen

$[(Ɛ_2H_3)H_3N)Br$
$[(Ɛ_2H_3)_2H_2N]Br$
$[(Ɛ_2H_3)_3HN]Br$
$[(Ɛ_2H_3)_4N]Br$

Bestrebt man sich, diese Idee durch den Versuch zu begründen, so erkennt man alsbald, dass sich die Schwierigkeiten, welche aus der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen entspringen, in willkommener Weise vermindern, wenn man statt des Ammoniaks primäre, secundäre oder tertiäre Monamine auf die Aethylen-Verbindung einwirken lässt insofern der fortschreitende Substitutionsgrad dieser Basen die Bildung einer grossen Anzahl von Salzen von untergeordnetem theoretischen Interesse ausschliesst. Ind er That, während sich bei der Behandlung des Aethylen-Dibromürs mit Ammoniak nicht weniger als *sechzehn* Salze

bilden können — abgesehen von intermediären Verbindungen und zahlreichen Producten secundärer Reactionen — können sich bei der Einwirkung eines primären Monamins nicht mehr als zwölf, eines secundären Monamins nicht mehr als acht, bei der Einwirkung endlich eines tertiären Monamins nicht mehr als vier Salze bilden.

In meinen Versuchen habe ich nach einander dem Ammoniak, dem Aethylamin und dem Diäthylamin Rechnung getragen, allein erst als ich das Triäthylamin, das Triäthylphosphin und das Triäthylarsin mit in den Kreis der Beobachtung zog, gelang es mir experimentell den ungetrübten Ausdruck meiner theoretischen Vorstellungen zu finden.

Bei geeigneter Behandlung des Aethylen - Dibromürs mit den triäthylirten Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe bilden sich in der That die folgenden drei Gruppen von Verbindungen:

I. Aethylen-sexäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe

$[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6N_2]''Br_2$

Phosphor-Reihe

$[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''Br_2$

Arsen-Reihe

$[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6As_2]''Br_2$

II. Bromoäthyl-triäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe

$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3N]Br$

Phosphor-Reihe

$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reise

$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br$

III. Oxäthyl-triäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe

$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3N]Br$

Phosphor-Reihe

$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reihe

$[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3As]Br$

IV. Vinyl-triäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe — Phosphor-Reihe

$[(C_2H_3)(C_2H_5)_3N]Br$ — $[(C_2H_3)(C_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reihe

$[(C_2H_3)(C_2H_5)_3As]Br$

Wie man sieht, repräsentirt eine jede der vier Verbindungen in diesen drei Gruppen eine der vier Klassen von Salzen, welche die Theorie verlangt.

Unter den zahlreichen Producten dieser mannigfaltigen Reactionen haben mich besonders die bromoäthylirten Salze

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3N]Br;\ [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br \text{ und } [(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br$$

angezogen. In Gegenwart anderer Körper erleiden diese Verbindungen eine Reihe der elegantesten Umbildungen. Behandlung mit Monaminen, Monophosphinen und Monarsinen verwandelt dieselben in eine unabsehbare Gruppe von Diammonium-, Diphosphonium- und Diarsonium-Verbindungen einerseits, und von Phosammonium-, Phospharsonium- und Arsammonium-Salzen andererseits. Die typischen Repräsentanten dieser Körpergruppe habe ich bereits beschrieben, während die Untersuchung einer nicht minder ausgedehnten Reihe von mehratomigen Basen höherer Ordnung, welche sich aus den bromoäthylirten Salzen durch die Einwirkung der Diamine — des Aethylen-Diamins z. B. — bilden, noch nicht abgeschlossen ist.

Das Studium der bromoäthylirten Salze hat mich noch zu einigen weiteren Beobachtungen geführt, welche derartigen Untersuchungen eine neue Bahn zu öffnen scheinen. Ich habe bereits angeführt, dass sich dem latenten Brom der bromoäthylirten Körper unter dem Einfluss von Silberoxyd z. B. und sogar des Wassers die Atomgruppe HO substituiren kann.

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + H_2O = HBr + [(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br$$

Das unter diesen Bedingungen neugebildete Salz steht zu der Verbindung, welcher es seine Entstehung verdankt, in der so oft beobachteten Beziehung, welche das Verhältniss des Alkohols zu dem Bromoäthyl oder der Glykolsäure zur Bromessigsäure bezeichnet. Mit der Auffassung dieser Analogie lag der Gedanke sehr nahe, die Rückbildung des bromoäthylirten aus dem oxäthylirten Bromür zu versuchen. Diess gelingt, wie zu erwarten stand, ohne Schwierigkeit. Bei der Behandlung des oxäthylirten Bromürs mit Phosphorpentabromür oder Phosphorpentachlorür erhält man alsbald die bromoäthylirten und chloroäthylirten Salze

$$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br + PCl_5 = POCl_3 + HCl + [(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Br$$

Die bromoäthyl-triäthylirten Bromüre lassen sich als Teträthylverbindungen betrachten, in denen sich ein Molekül Aethyl in Bromoäthyl verwandelt hat. Bei der Leichtigkeit, mit welcher in den so eben besprochenen Reactionen der Austausch zwischen dem Brom und dem Molekül HO stattfindet, schien es leicht, diese Beziehung durch einen Versuch näher zu begründen. In der That verwandelt sich das bromoäthylirte Bromür unter dem Einflusse nascenten Wasserstoffs in Teträthylphosphoniumbromür

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + 2H = HBr + [(C_2H_5)_4P]Br$$

Man hat also in naturgemässer Verkettung die folgende Reihe:

Teträthylphosphonium-Bromür:

$$[(C_2H_4H)(C_2H_5)_3P]Br$$

Chloroäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:

$$[(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Br$$

Bromoäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$$

Oxäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:

$$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br$$

In der Bildung der bromoäthylirten Verbindungen zeigt demnach das Aethylendibromür ein Verhalten, wel-

ches man eher von dem monobromirten Brom-Aethyl *) hätte erwarten sollen. Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Versuche über die Wirkungsweise der letzteren Verbindung, so wie des monochlorirten Chloräthyls angestellt. Diese Körper werden von dem Triäthylphosphin nur langsam angegriffen, allein die Endproducte der Reaction sind dieselben äthylen-hexäthylirten Diphosphonium-Salze, welche auch bei der Einwirkung des Aethylen-Dibromürs oder Dichlorürs erhalten werden.

Schliesslich noch ein Paar Worte über die weitere Entfaltung, deren die mitgetheilten Versuche fähig sind und über die Richtung, in welcher sich der angebahnte Weg am leichtesten verfolgen lässt.

In einfachster Form gefasst, lässt sich der Uebergang aus der Reihe der einatomigen in die der zweiatomigen Basen auf die Einschiebung eines monochlorirten oder bromirten Alkoholradikals in den Typus Ammoniak zurückführen, indem das Chlor oder Brom einem zweiten Ammoniakmoleküle als Angriffspunkt dient.

Das Bromür des Bromoäthylammoniums verwandelt sich durch Fixirung eines zweiten Ammoniakmoleküls in das Dibromür des Aethylendiammoniums.

$$[(\text{Є}_2H_4Br)H_3N]Br + H_3N = [(\text{Є}_2H_4)''H_6N_2]''Br_2$$

Baut man auf dem Uebergang der einatomigen in die zweiatomigen Basen weiter fort, so könnte man die Construction der mehratomigen Basen höherer Ordnung in zwei verschiedenen Weisen anstreben. Einmal liesse sich die Anzahl der zu verschmelzenden Ammoniakmoleküle durch die fortschreitende Bromirung des Radicals erhöhen. Durch weitere Bromirung des Bromoäthylammoniums-Bromürs würde man zu Triammonium- und Tetrammonium-Verbindungen gelangen,

$$[(\text{Є}_2H_3Br_2)H_3N]Br + 2H_3N = [(\text{Є}_2H_3)'''H_9N_3]'''Br_3$$
$$[(\text{Є}_2H_2Br_3)H_3N]Br + 3H_3N = [(\text{Є}_2H_2)''''H_{12}N_4]''''Br_4$$

— — — — — — — — — — — — —

*) Das monobromirte Brom-Aethyl (Є_2H_4Br) bildet sich neben der dibromirten Verbindung ($\text{Є}_2H_3Br_2$) Br bei der Einwirkung trockenen Broms auf Brom-Aethyl bei 170° unter Druck.

oder man versucht die Verkettung der verschiedenen Ammoniakmoleküle durch die Anhäufung monochlorirter Radicale in dem Typus Ammonium zu vermitteln. Die Bromüre des Di-, Tri- und des Tetra-bromoäthylammoniums etc. würden sich bei der Behandlung mit Ammoniak in dreiatomige, vieratomige und fünfatomige Ammonium-Verbindungen verwandeln

$$[(C_2H_4Br)_2H_2N]Br + 2H_3N = [(C_2H_4)''_2H_8N_3]'''Br_3$$
$$[(C_2H_4Br)_3HN]Br + 3H_3N = [(C_2H_4)''_3H_{10}N_4]''''Br_4$$
$$[(C_2H_4Br)_4N]Br + 4H_3N = [(C_2H_4)''_4H_{12}N_5]'''''Br_5$$

Die Vertretung des Wasserstoffs in den Aminen durch Chlor und Brom ist bis jetzt noch mit Schwierigkeiten verbunden. Es lässt sich aber kaum bezweifeln, dass sich indirecte Methoden, wie die, welche mir vor Jahren schon das Chlor- und Bromphenylamin geliefert haben, für diesen Zweck von allgemeinerer Anwendbarkeit erwiesen werden. Ueberdiess verspricht die Einwirkung des Phosphorpentachlorürs und Pentabromürs auf die sauerstoffhaltigen Basen, welche ich im Vorstehenden angedeutet habe, eine reiche Ernte zugänglicher Resultate.

Ich wage kaum die Hoffnung, dass es mir gelingen werde, die vielverschlungenen Pfade, welche verlockend aber auch verwirrend diess Gebiet durchziehen, nach allen Richtungen zu erforschen. Langsam nur folgt der unerbittliche Versuch dem Fluge leichtbeschwingter Theorie. Der Anfang ist gleichwohl gemacht und schon habe ich die Reihe dreiatomiger Basen gewonnen, unter denen das Diäthylentriamin

$$C_4H_{13}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''_2 \\ H_5\end{matrix}\right\} N_3$$

als besonders bemerkenswerth hervortritt. Diese Base, das erste dreisäurige Triammoniak, bildet eine Reihe prachtvoller Salze von der Formel

$$[(C_2H_4)''H_8N_3]'''Cl_3$$

welche ich in einer besondern Mittheilung betrachten werde.

XV.

Ueber die Oxydationsproducte des Dulcins durch Salpetersäure.

I. Theil. Bildung künstlicher Traubensäure.

Von

H. Carlet.

(Compt. rend. t. LI, p. 137.)

Laurent*) und ebenso Jacquelain**) haben durch Behandlung des Dulcins mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure erhalten. Die Untersuchung Liebig's***) über die Oxydationsproducte des Milchzuckers und des Gummis mittelst Salpetersäure, worunter von diesem Forscher, ausser Schleim- und Oxalsäure bekanntlich auch eine gewisse Menge Weinsäure nachgewiesen wurde, brachte mich auf den Gedanken, ob nicht vielleicht auch unter den Oxydationsproducten des Dulcins sich Weinsäure findet.

Da das Dulcin keine Wirkung auf polarisirtes Licht ausübt, so war es von Interesse, die optischen Eigenschaften der vielleicht daraus entstehenden Weinsäure zu ermitteln.

Ich habe in der That bei Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin einige Grammen Weinstein erhalten; das dabei angewendete Verfahren, welches mit einigen Abänderungen das von Liebig für den Milchzucker angegebene ist, werde ich später beschreiben. In allen Fällen ist die Menge des erhaltenen Weinsteins sehr gering, sie beträgt nie mehr als $1\frac{1}{2}$—2 p.C. vom Gewicht des angewendeten Dulcins. Ich hoffe jedoch bei neuen Versuchen eine reichere Ausbeute zu erhalten.

---

*) Dies. Journ. XLIX, 403.
**) Dies. Journ. LIII, 163.
***) Dies. Journ. LXXIX, 129.

Bei diesem Process habe ich die Bildung einer Substanz bemerkt, welche, wie ich glaube, das intermediäre Glied zwischen dem Dulcin und der Schleimsäure, Paraweinsäure und der Oxalsäure ist.

Dieser Körper, den ich gegenwärtig näher untersuche, zeigt einerseits die Eigenschaften des durch die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ repräsentirten Zuckers. Er reducirt ebenso energisch, wie die Glykose das weinsaure Kupferoxyd-Kali, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd und den Indigo bei Gegenwart von Alkali, während das Dulcin auf alle drei Reagentien völlig ohne Wirkung ist.

Der Weinstein wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann durch ein Bleisalz gefällt. Der Bleiniederschlag gab nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Säure, welche krystallisirte und deren Krystalle schon beim blossen Ansehen auf Traubensäure schliessen liessen, die chemischen Eigenschaften führten zu dem gleichen Resultate.

0,500 Grm. der krystallisirten Säure verloren bei 110° 0,054 Grm. HO = 10,80 p.C. Wasser.

Die Formel $C_8H_6O_{12} + 2HO$ erfordert 10,71 p.C. HO.

0,500 Grm. des Weinsteins gaben 0,230 Grm. schwefelsaures Kali = 20,6 p.C. Kali (20,76 ber.)

0,498 Grm. der krystallisirten nicht getrockneten Säure gaben 0,510 Grm. CO_2 und 0,224 Grm. HO oder 27,92 p.C. C. und 4,99 p.C. H (ber. 28,57 C und 4,76 H.)

Die Auflösung der Säure wird durch Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag in Salzsäure gelöst, erscheint augenblicklich wieder durch Zusatz von Ammoniak, indem er ein schillerndes Ansehen erhält, endlich lenkt die Lösung der Säure die Polarisationsebene nicht ab.

Diese Eigenschaften genügen, wie ich glaube, um die Traubensäure zu charakterisiren.

Der wichtigste Umstand jedoch um die völlige Identität der erhaltenen Säure mit der natürlichen festzustellen ist die Spaltung derselben in rechts- und linksdrehende Weinsäure.

Herr Pasteur hat mich bei diesen Versuchen auf das Bereitwilligste unterstützt. Wir stellten zuerst trau-

bensaures Cinchonicin dar und überliessen dieses der Krystallisation; nach einigen Tagen krystallisirte das Cinchonicinsalz der linksdrehenden Weinsäure aus, das wir an folgenden Reactionen erkannten. Die von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreiten Krystalle werden in ihrer Lösung durch Chlorcalcium nicht augenblicklich gefällt; setzt man das Ammoniaksalz der rechten Weinsäure und dann Chlorcalcium zu, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus langen Nadeln besteht, die sich vom traubensauren Kalk unterscheiden, während der allmählich aus dem Cinchonicinsalz der linken Weinsäure entstehende Niederschlag und das Kalksalz aus Octaëdern von weinsaurem Kalk besteht.

Dieser Versuch lässt keinen Zweifel über die Natur der zur Untersuchung angewendeten Traubensäure, sie spaltet sich wie die natürliche Säure.

Man erhält also von dem inactiven Dulcin ein gleichfalls inactives Zersetzungsproduct, die Traubensäure, welche jedoch in 2 active und gleich stark aber entgegengesetzt drehende Körper gespalten werden kann. Hieraus können zwei Schlüsse gezogen werden, der eine, wenig wahrscheinliche und nicht mit den bis jetzt bekannten Thatsachen übereinstimmende, wäre, dass man aus einer inactiven Substanz eine active darstellen könnte; der zweite wahrscheinlichere ist aber, dass das Dulcin selbst nur anscheinend inactiv ist nnd dass es aus 2 activen, gleich, aber im entgegengesetzten Sinn drehenden Körpern zusammengesetzt ist.

Vielleicht findet ein ähnliches Verhältniss bei vielen andern organischen Körpern statt, die uns nur durch Compensation inactiv erscheinen.

XVI.
Beitrag zur Geschichte der Stärke, der Holzfaser, des Gummi, Dulcin und Mannit.

Von
A. Béchamp.

(*Compt. rend. t. LI, p. 255.*)

In Bezug auf den von Carlet in vorstehender Abhandlung ausgesprochenen Satz „man könne aus seinen Versuchen den wenig wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass es möglich sei, aus einer inactiven Substanz active Zersetzungsproducte zu erhalten," erinnere ich daran, dass ich in einer Abhandlung über die Stärke und die Holzfaser (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér. t. XLVIII, p.* 458) in der ich gezeigt habe, dass die Holzfaser, ebenso die Stärke in eine lösliche Modification umgewandelt werden kann, die ich *lösliche Holzfaser* nannte und in ein Product, *Holzfaserdextrin* genannt, folgende Bemerkung anknüpfte:

„Besonders auffallend ist es, dass während das Rotationsvermögen der löslichen Stärke das grösste aller bekannten Körper ist, das Rotationsvermögen der löslichen Holzfaser gleich Null gefunden wird, sowie, dass die inactive lösliche Stärke activ und rechtsdrehend werden kann, indem sie sich in Dextrin und Zucker umwandelt. Die Inactivität scheint der unlöslichen Holzfaser selbst eigen zu sein, denn eine Lösung von Baumwolle in rauchender Salpetersäure, aus welcher Wasser unlösliche gelatinöse Holzfaser abscheidet, dreht die Polarisationsebene nicht."

Es folgt aus diesem Satze, dass ich schon 1856 die Möglichkeit erwähnt hatte, active Substanzen aus inactiven zu bilden. Natürlich suchte ich nach der Ursache, dieser mit allen bis jetzt bekannten Thatsachen nicht übereinstimmende Erscheinung, und diess beschäftigte mich bis

heute. Die bis jetzt erhaltenen, wenn auch noch unvollständigen Resultate sind folgende:

I. In einer der Pariser Acad. früher vorgelegten Arbeit*) beschrieb ich die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salpetersäurederivate der Stärke. Die Mononitro- und Dinitrostärke zeigen sich uns unter verschiedenen Molekularzuständen, deren Rotationsvermögen proportional dem der Stärke ist, welche sie enthalten. Aus diesen Verbindungen kann die Stärke in ihrer löslichen Form regenerirt werden.

II. *Nitrodextrin.* Die Stärke und die Holzfaser geben jede Umwandlungsproducte mit anderen Eigenschaften als die wesentlichen der primitiven Stoffe sind. Das Dextrin aus Stärke hat nach den meisten Autoren ein Drehungsvermögen $[\alpha]_j = 176^0$ R., also geringer als das der löslichen Stärke $[\alpha]_j = 211^0$ R. Für das Dextrin aus Holzfaser ist $[\alpha]_j = 88{,}9^0$ L., also höher als für die Holzfaser, welche gar nicht dreht, aber niedriger als das des Dextrins aus Stärke, mit welchem es die meisten Eigenschaften gemein hat. Beide geben Nitroproducte.

Dinitrodextrin aus Stärke, $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Man löst 1 Th. Stärke in 5 Th. rauchender Salpetersäure und setzt der Lösung ein fast gleiches Volumen Schwefelsäure zu. Es scheidet sich ein klebriger Niederschlag aus, der mit Wasser zerrieben zu einem Pulver wird. Nach dem Waschen und Trocknen löst er sich in Alkohol von 90 p.C. und die Lösung hinterliess bei freiwilligem Verdunsten glasige harte und pulverisirbare Platten.

Dinitrodextrin aus Holzfaser entsteht auf ähnliche Weise; es löst sich schlecht in Alkohol von 90 p.C., leicht aber in ätherhaltigem Alkohol.

III. Auch das Gummi, gibt wie die Stärke zwei Nitroderivate.

Mononitrogummi, $C_{12}H_9O_9, NO_5$. Es entsteht, wenn in einer abgekühlten Schale 1 Th. Gummi mit 3 Th. Salpetersäure zerrieben wird. Ist die Auflösung, wenn auch

*) Die wir im Zusammenhang mit andern verwandten Abhandlungen baldigst mittheilen werden. D. Red.

schleimig, vollständig, so fügt man 20—30 Vol. destillirtes Wasser zu. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag backt zusammen und wird hornartig; er ist löslich in Alkohol von 95 p.C. und bleibt beim Verdunsten desshalb als eine weisse Masse zurück, die beim Reiben elektrisch wird.

Dinitrogummi, $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Ich löse zu seiner Darstellung in einer abgekühlten Schale 1 Th. Gummi in 5 Th. rauchender Salpetersäure und setze der Lösung 3 Th. concentrirte Schwefelsäure zu. Man theilt den Klumpen, der sich bildet und behandelt das Gemenge mit 20—30 Vol. Wasser. Der Niederschlag, den man erhält, ist härter als das Mononitrogummi, er bleibt nach dem Waschen im pulverigen Zustand zurück. Alkohol von 95 p.C. löst nur einen Theil des Niederschlags, der gelöste Körper ist Dinitrogummi, der unlösliche ist ein Product von wechselnder Zusammensetzung; ich werde es später beschreiben.

Das Molecular-Drehungsvermögen des reinen Gummi ist ungefähr $[\alpha]_j = 36^0$ L. Die Nitrogummi drehen im Gegentheil nach Rechs, ebenso wie das Gummi, welches nach der schon oft von mir angewandten Reductions-Methode regenerirt werden kann. Die Erklärung dieser Thatsachen wird gleichfalls später folgen.

IV. *Nitrodulcin.* Das Dulcin scheint mehrere Nitroderivate zu bilden; ich habe bis jetzt 2 solche isolirt. Das Dulcin, womit ich die Versuche machte, verdanke ich Hrn. Berthelot.

Trinitrodulcin, $C_6H_4O_3\, 3NO_5$. Das Dulcin löst sich in rauchender Salpetersäure, Wasser scheidet aber aus der Lösung nichts ab. Um dasselbe in Aether zu verwandeln, löst man 1 Th. in 5 Th. Salpetersäure und setzt 10 Th. concentrirte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit trübt sich ohne einen Niederschlag zu bilden; wenn man aber rasch die Mischung in 10—15 Vol. Wasser giesst, so entsteht ein halbflüssiger Niederschlag, der allmählich butterartige Consistenz annimmt. Das gesammelte ungewaschene Product löst sich in Alkohol von 96 p.C. und krystallisirt in

schönen, farblosen, biegsamen Nadeln von oben angegebener Zusammensetzung.

Das Trinitrodulcin schmilzt bei 85,5° (Gefunden; 86, 85, 84, 85, 86, 86, 84, 87°). Der Trinitromannit schmilzt nach meinen Beobachtungen zwischen 68° und 72°, im Mittel bei 70° (Gefunden: 70, 72, 68°.) Nimmt man den Schmelzpunkt des Mannits zu 166°, den des Dulcins zu 182° und zieht davon den mittleren Schmelzpuukt ihrer Nitroderivate ab, so erhält man im ersten Fall 96° im zweiten 96,5° als Differenz. Diese Zahlen scheinen nicht zufällig zu sein.

Das Trinitrodulcin entwickelt fortwährend Dämpfe von Salpetersäure, zuletzt nimmt diese Verbindung mehr Stabilität an und besteht endlich nur aus Dinitrodulcin.

Dinitrodulcin, $C_6H_5O_4, 2NO_5$. Wenn man Trinitrodulcin in einem Raume, der zwischen 30° und 45° warm ist, während einem Monat sich selbst überlässt, so wandeln sich äusserlich seine Krystalle nicht um, sie werden nur härter und weniger biegsam, sie sind weniger löslich in Alkohol und können nun leichter in schönen prismatischen durchsichtigen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Der Schmelzpunkt des Trinitrodulcin liegt bei 120°—130°; das geschmolzene Product ist bei 130° teigig, fliesst bei 140° vollkommen und stösst bei 145° rothe Dämpfe aus.

Erhält man bei 90° das Trinitrodulcin im Schmelzen, so entwickeln sich rothe Dämpfe und wenn man fortwährend umrührt, so ist diese Entwicklung so regelmässig, wie bei einem metallischen Nitrat. Allmählich wird die Masse teigig und zuletzt bleibt ein weisses Product zurück, das hart und pulverisirbar ist, und saure Reaction zeigt. Der Trinitromannit giebt ebenso erhitzt einen ähnlichen Rückstand, und dasselbe gilt von den Nitroderivaten des Milchzuckers.

Die Nitrodulcinverbindungen werden durch Eisenoxydulsalze reducirt, wie andere Nitroderivate.

Ich konnte dabei das Dulcin nicht krystallisirt erhalten, sondern nur einen nicht krystallisirbaren Syrup, der

vielleicht aus *Dulcinan* besteht, das isomer mit dem Mannitan Berthelot's wäre.

XVII.
Notizen.

1) *Schwefelwasserstoff-Apparat zum Gebrauche bei chemischen Analysen.*

Von Dr. J. J. Pohl.

Trotz der Unentbehrlichkeit des Schwefelwasserstoffes bei der chemischen Analyse besitzt man bis jetzt keinen einfachen Apparat, für dessen beliebig zu regulirende Erzeugung. Die bisher vorgeschlagenen Schwefelwasserstoff-Apparate liefern nämlich entweder einen Gasstrom proportional der benutzten Säuremenge, den man nur durch Wegschütten der über den verwendeten Schwefelverbindungen befindlichen Flüssigkeit unterbrechen kann, oder es lässt sich der Gasstrom regeln, jedoch nur so lange er keinen merklichen Druck zu überwinden hat, denn sobald diess der Fall, wird der Strom unterbrochen. Meist genügt eine 100 bis 150 Mm. hohe Flüssigkeitssäule, welche das Gas durchsetzen soll, um den Apparat unbrauchbar zu machen.

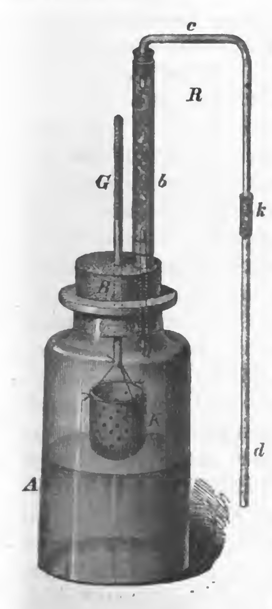
Zur letzteren Classe gehören jene in der Neuzeit vorgeschlagenen Apparate, welche auf dem Principe der Wasserstoff-Zündmaschinen beruhen und wovon entschieden einer der zweckmässigsten der von S. Schlesinger zusammengestellte ist.*) Diese Uebelstände führten vorzugsweise zur Anwendung grösserer, complicirter und kostspieliger Apparate, welche strenge genommen nur als Gasbehälter, nicht als Generatoren dienen, jedoch die Benutzung eines kräftigen Schwefelwasserstoff-Stromes unter

---

*) Schrötter die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande etc. I. Bd. S. 277.

ziemlichen Drucke bei chemischen Analysen gestatten, wie z. B. der Apparat von Fresenius.*)

Vor mehr denn 10 Jahren construirte ich einen Apparat zur Schwefelwasserstoff-Erzeugung, welcher von den gerügten Uebelständen frei ist, und ich erlaube mir daher, diesen Apparat in seiner gegenwärtigen verbesserten Form zu beschreiben.



Eine Glasflasche mit weitem Halse A, von 2 bis 2,5 Liter Inhalt, wird über die Hälfte mit einem Gemische von 1 Gewichtstheil englischer Schwefelsäure und 10 Gewichtstheilen Wasser gefüllt. Die Mündung der Flasche schliesst ein Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuk B, welcher zwei ziemlich weit abstehende Bohrungen hat. In der einen Bohrung lässt sich mit einiger Strenge ein massiver Glasstab G von mindestens 9 Mm. Durchmesser verschieben, welcher bis zu 80 Mm. vom oberen Ende herab matt geschliffen ist, am untern etwas eingezogenen Theile aber mittelst eines dünnen Platindrahtes einen 65 Mm. weiten und 50 Mm. tiefen, siebartig durchlöcherten Korb K aus sogenanntem Hartkautschuk trägt. Ins Innere dieses Körbchens kommen Stücke von Schwefeleisen. Um jedoch beim Gebrauche ein Fallen kleinerer Theilchen des Schwefelmetalls durch das Sieb zu verhindern, wird letzteres vor dem Eintragen des Schwefeleisens mit einem groben Leinwand-Lappen ausbekleidet. Hat man nun den Glasstab G soweit in die Höhe gezogen, dass das Körbchen gänzlich ausserhalb der verdünnten Schwefelsäure hängt, so findet keine Gasentwicklung Statt, während selbe

*) Dies. Journ. Bd. LVIII, p. 177.

nach Belieben eingeleitet werden kann, sobald man durch Niederschieben des Glasstabes das Kautschuk-Körbchen in die Säure taucht. Je nach dem mehr-weniger Einsenken erhält man einen stärkeren oder schwächeren Gasstrom, welcher bei sonst dichtem Verschlusse des Apparates den Gegendruck einer bedeutend hohen Flüssigkeitsschichte überwindet. Zur Unterbrechung der Gasentwicklung hat man nur das Schwefeleisen mittelst des Glasstabes aus der Flüssigkeit zu heben. Für die Ableitung des Schwefelwasserstoffs dient das in der zweiten Bohrung des Stöpsels eingesetzte Röhrensystem K. Das kurze Glasrohr a mündet mittelst eines dicht schliessenden Stöpsels in ein etwa 20 Mm. weites und 160 Mm. langes Glasrohr b, das locker mit Baumwolle gefüllt ist und weiter luftdicht mit dem doppelt rechtwinklig gebogenen Glasrohre c in Verbindung steht. Daran ist endlich ein Röhrchen k aus vulkanisirtem Kautschuk geschoben, das in seiner unteren Hälfte ein gerades Glasrohr d trägt, welches das entwickelte Gas in die mit Schwefelwasserstoff zu sättigende Flüssigkeit einleitet. Das mit Baumwolle gefüllte Glasrohr vertritt die Stelle der gebräuchlichen unbequemen und doch in ihrer Wirkung mitunter unsichern Waschflasche. Die Anwendung der Baumwolle zum genannten Zwecke rührt schon von Schlesinger her und vielfach wiederholte übereinstimmende Versuche zeigten, dass bei den angeführten Dimensionen ein kräftiger Schwefelwasserstoff-Strom zwölf Stunden durch eine eisenfreie Flüssigkeit geleitet werden kann, ohne dass zuletzt in dieser eine Spur von Eisen-Verbindungen zu erkennen wäre. Da die Entwicklungs-Flasche eine nicht unbedeutende Menge verdünnter Schwefelsäure fasst, so kann man durch geraume Zeit den einmal gefüllten Apparat zu Fällungen benutzen ohne selben öffnen zu müssen.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass in vielen Fällen derselbe Apparat mit Vortheil auch zur Erzeugung anderer Gase benutzt werden kann, wenn diese analog dem Schwefelwasserstoffe darstellbar sind. Diess gilt namentlich für die Gewinnung des Wasserstoffs und der Kohlen-

säure zu analytischen Zwecken. Bei der Möglichkeit die Gasentwicklung reguliren zu können, lässt sich der beschriebene Apparat auch in manchen Fällen zugleich als Gaserzeuger und Reservoir gebrauchen.

Bei dieser Gelegenheit mag noch das zu Reactionen so häufig benutzte Schwefelwasserstoff-Wasser erwähnt sein. Bekanntlich bietet es den grossen Uebelstand dar, nur eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelwasserstoff zu enthalten, daher man auch bei qualitativen Analysen die zu prüfenden Flüssigkeiten unnütz mit Wasser verdünnt. Nun hat aber Bunsen gezeigt*) dass der Absorptions-Coëficient des Alkohols bei 15° C. numerisch nahezu dreimal so gross wie jener des Wassers für Schwefelwasserstoff ist, und ich glaube nach vielfachen Versuchen statt des Gebrauches von Schwefelwasserstoff-Wasser, den von 90 proc. mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alkohol für analytische Arbeiten in Vorschlag bringen zu dürfen. Die mit letztgenannter Flüssigkeit erhaltenen Reactionen sind sehr sicher und das Gemenge wirkt so kräftig, dass bei dessen Benutzung zur qualitativen Analyse häufig das directe Einleiten von Schwefelwasserstoffgas umgangen werden kann. Die Fällung der gebildeten Schwefelmetalle wird zugleich in vielen Fällen durch den vorhandenen Alkohol begünstiget. Die alkoholische Lösung des Schwefelwasserstoffs erhält zwar wenige Tage in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt den Geruch nach Mercaptan, allein die damit bezweckten Reactionen werden durch die allmähliche Bildung dieses Körpers nicht beeinträchtiget.

---

2) *Neue Bereitungsmethode der gechlorten Derivate der Benzolreihe. Cyanxylenyl.*

Ein einfaches Verfahren zur Chlorung jener Kohlenwasserstoffe, die höher in der Reihe als das Benzol stehen

*) Bunsen: Gasometrische Methoden. S. 301.

und bisher viel Schwierigkeiten dieser Operation darboten, hat A. Church vorgeschlagen (*Chemical News. No.* 1 *p.* 4).

Man übergiesst fein gepulvertes zweifach chromsaures Kali in einer mit Condensationsrohr versehenen Flasche mit Ueberschuss von Salzsäure, erwärmt gelinde, bis Chlorentwicklung eintritt, indem man fortfährt, gelinde zu erhitzen. Die Operation geht schnell von statten und nach Vollendung derselben wird das obenauf schwimmende Product abgehoben, mit Salzsäure, hierauf mit Kalilauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich zur Verjagung noch unverändert beigemengten Kohlenwasserstoffs erhitzt.

Phenyl und Toluylchlorid können unzersetzt destillirt werden, aber Xylenyl- und Cymenylchlorid zersetzen sich jenseits 200° C.

Das Xylenylchlorid riecht aromatisch angenehm und siedet bei 216—218°, entwickelt jedoch dabei schon Salzsäure. Es war aus reinem Xylol des Steinkohlenöls bereitet. Spec. Gew. ungefähr 1,135.

Destillirt man dasselbe mit Cyankalium, so erhält man ein schweres stinkendes Oel, $C_{16}H_9Cy$ Cyanxylenyl, welches mit Kalilauge erhitzt, xylylsaures Kali liefert $\dot{K}C_{18}H_9O_3$.

Das Chlorcymenyl (Chlorcymol) hat ungefähr 1,146 spec. Gew. und giebt bei der Destillation mit trocknem kohlensauren Ammoniak eine ölige Base von den Eigenschaften des Cymidins.

Während der Bereitung der erwähnten Chlorproducte ist darauf zu achten, dass man den Kohlenwasserstoff nicht früher einträgt, als bis das Gemisch schon angefangen hat, Chlor zu entwickeln. Sonst enstehen beträchtliche Mengen oxydirter Producte; das Xylol verwandelte sich z. B. unter andern in Toluylsäure und das Cymol in Cuminsäure.

XVIII.
Ueber einige neue Cerverbindungen.

Von

Dr. L. Th. Lange aus Magdeburg*).

(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.)

Der Umstand, dass die früheren Arbeiten über Cerverbindungen mit einem Gemenge von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd angestellt wurden, gab Veranlassung, mit reinem Material einige interessant erscheinende Cerverbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren.

Bekanntlich ist das Aequivalentgewicht des Cers bestimmt worden von:

Marignac**)	zu	590,8
Beringer***)	„	577,0
Hermann****)	„	575,0
Rammelsberg†)	„	572,8
Otto††)	„	578,8
Jegel†††)	„	575,8

Als Durchschnitt wurde bei der Berechnung der in dieser Arbeit vorkommenden Zahlen das Aequivalentgewicht des Cerium zu 575, wenn O = 100 und 46 wenn H = 1 ist, angenommen.

Das zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen und Salze angewandte Cer war nach der von Hermann und Marignac zuerst angewandten und

*) Durch Zufall verspätet.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 212.
***) Ebendas. XLII, 140.
****) Dies. Journ. XXX, 186.
†) Pogg. Ann. LXV, 66.
††) Ebendas. XL, 404.
†††) Dies. Journ. LXXIII, 200.

von Holtzmann*) nach der Bunsen'schen**) Methode vervollständigten Trennungsart abgeschieden.

Dieselbe soll hier nur kurz angeführt werden, um die Mittheilung einiger dabei gemachter Beobachtungen daran zu knüpfen. Als Rohmaterial diente schwedischer Cerit.

Der fein gepulverte Cerit wurde mit concentrirter Schwefelsäure zu einer breiartigen Masse angerührt und erhitzt. Die stark aufgeblähte und völlig trocken gewordene Masse wurde zerstossen und nach und nach unter Umrühren, um Erhitzung zu vermeiden, in kaltes Wasser eingetragen. Hierbei wurde eine ziemlich bedeutende Wasserstoffgasentwickelung beobachtet, das Gas stieg besonders beim Umrühren der Masse selbst nach Tage langem Stehen in so grossen Blasen auf, dass dieselben aufgefangen und angezündet werden konnten; sie verbrannten unter Knall mit schwach gelblicher Flamme. Als nach dreivierteljährigem Liegen des so ausgezogenen Cerits derselbe wiederum mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne eingedampft wurde, wurde auch hier beim Uebergiessen mit Wasser eine deutliche Wasserstoffentwickelung bemerkt, während noch viel Ceroxyd gelöst wurde. Der kalte Auszug wurde bis zum Sieden erhitzt und das sich hierbei krystallinisch ausscheidende Salz aus der heissen Flüssigkeit gezogen, mit siedendem Wasser abgewaschen und dann in kaltem Wasser gelöst. Aus dieser Flüssigkeit wurden durch Schwefelwasserstoff die Spuren von Kupfer, Molybdän und Wismuth gefällt, welche den Krystallen anhaften blieben. Nach Abfiltrirung der Schwefelmetalle wurde nach Zusatz von Salzsäure und nach Hindurchleiten von Chlor, um das durch Schwefelwasserstoff reducirte Eisenoxydul wieder zu oxydiren, die Ceritoxyde durch Oxalsäure gefällt. Die hierbei erhaltenen Mutterlaugen wurden nicht zu den in dieser Arbeit beschriebenen Salzen verwandt.

Die auf diese Weise gereinigten Ceritoxyde wurden noch decantirt und auf dem Filter mit heissem Wasser

*) Dies. Journ. LXXIII, 200.
**) Dies. Journ. LXXV, 321.

ausgewaschen, alsdann mit dem halben Gewicht reiner *Magnesia alba* zu einem Brei angerührt, getrocknet und in einer grossen Platinschale so lange dem Gebläsefeuer unter Umrühren ausgesetzt, bis die ganze Masse glühte. Man muss sich hüten, auch nur eine kleine Spur von Oxalsäure unzersetzt zu lassen, weil sonst beim Auflösen in Salpetersäure das Ceroxydoxydul reducirt wird und sich nicht abscheiden lässt. Die geglühten Oxyde wurden in concentrirter siedender Salpetersäure gelöst, was sehr viel Schwierigkeit hat, da das geglühte Ceroxyd sich nur in ganz concentrirter Salpetersäure löst und die Lösung doch nicht zu sehr concentrirt werden darf, wenn man Krystalle erhalten will, weil sonst die ganze Masse beim Erkalten fest wird; auch darf man kein Wasser hinzusetzen, weil sich sonst unlösliches basisches Salz abscheidet.

Hierbei wurde die dunkelgelbrothe Flüssigkeit auf einem solchen Concentrationsgrad erhalten, dass sich nach 24stündigem Stehen Krystallmassen bildeten. Manche von den erhaltenen Krystallen hatten einen Durchmesser von $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Zoll. Diese Krystalle wurden zu je 100 Grm. in 100 C.C. kalten Wassers gelöst. Sollte sich hierbei Trübung zeigen, so muss man das Klare durch Stehenlassen und Abgiessen zu gewinnen suchen, da beim Filtriren das Ceroxydoxydul leicht durch das Papier zu Oxydul reducirt wird und als solches sich alsdann nicht abscheiden lässt.

Diese Lösung wurde in 2 Liter mit 12 C.C. Schwefelsäure angesäuertes siedendes Wasser eingetragen, wobei sich basisch schwefelsaures Ceroxyd abschied, das durch Decantiren mit siedendem schwefelsäurehaltigen Wasser mehrere Male gereinigt wurde.

Das auf diese Weise von Didym und Lanthan völlig befreite schwefelsaure Ceroxydoxydul wurde durch Kochen mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat übergeführt und durch längeres anhaltendes Decantiren mit siedendem Wasser völlig von Kali und Schwefelsäure befreit.

Der Anfangs röthliche Niederschlag fing hierbei von oben an schwefelgelb zu werden und beim Trocknen verwandelte sich die ganze Masse in ein staubiges Pulver von schwefelgelber Farbe.

Als von diesem gelben Pulver eine Quantität 4 Stunden bei 150° getrocknet wurde und hiervon 4,339 Grm. geglüht wurden, so ergab sich beim nachherigen Wägen ein Verlust von 0,267 Grm. = 6,15 p.C. Das Fehlende war zum grossen Theil Kohlensäure, denn das nur getrocknete Ceroxydoxydul brauste beim Uebergiessen mit Schwefelsäure stark auf, das geglühte nicht mehr. Auffallend war es, dass das so erhaltene gelbe Ceroxydoxydul beim Digeriren sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure einen chlorähnlichen Geruch entwickelte, obgleich in der ganzen zweiten Hälfte der Bearbeitung keine Salzsäure angewendet war. Das gelbe Pulver wurde beim starken Glühen röthlich ebenso wie der Niederschlag von Kali in Ceroxyduloxydlösungen gleich nach der Fällung.

Interessant ist es, dass dieses so bereitete Ceroxyduloxyd, getrocknet und gepulvert in einen Strom von Schwefelwasserstoffgas geschüttet, dieses entzündet, indem es sich in Oxydul und zu Cersulfuret umwandelt.

Diese Reaction geht schon vor sich in der Kälte und in feuchtem Schwefelwasserstoffgas.

Leitet man in einer Glasröhre trockenes Schwefelwasserstoffgas über getrocknetes Ceroxydoxydul, so wird das schwefelgelbe Ceroxyduloxyd unter Erhitzen in ein schmutzig grünlich graues Pulver verwandelt. Am andern Ende der Röhre ist nicht eher eine Spur von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen, bis sämmtliches Ceroxyduloxyd zersetzt ist, mag der hindurchgehende Strom von Schwefelwasserstoffgas auch noch so stark sein.

Unterbricht man nach vollständiger Zersetzung den Strom von Schwefelwasserstoff und leitet ebenfalls getrocknetes Wasserstoffgas durch die Röhre und erwärmt diese, so werden Wasser- und Schwefeldämpfe entwickelt.

Bei einem derartigen Versuche wurden in einer Kugelröhre 4,031 Grn. geglühten Ceroxyduloxyds in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffs bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Nachdem alles Wasser und aller Schwefel aus der Röhre verjagt war, wurde dieselbe wieder gewogen und ergab eine Gewichtszunahme von 0,049, woraus sich der Gehalt an Cersulfuret gleich 45 p.C. ergiebt.

Bei einem anderen vollständig gleich angestellten Versuche vermehrten sich 3,165 Grn. geglühten Ceroxyduloxyds um 0,008, was auf einen Gehalt von 18,84 p.C. Cersulfuret in dem erhaltenen Producte schliessen lässt.

Bei vierfach wiederholtem Versuche war es nicht möglich, ein constantes Resultat zu erhalten, obgleich die Neigung, sich mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, selbst dem sonst so schwer angreifbaren geglühten Ceroxyduloxyd eigen ist.

Wird das in der Kälte durch Schwefelwasserstoff erhaltene Gemenge von Ceroxydul und Cersulfuret mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so oxydirt sich dasselbe zu Ceroxyduloxyd, und zwar im feinvertheilten Zustande unter Feuererscheinung, in dichteren Massen ohne eine solche, jedoch immer unter starkem Erhitzen und Entwickelung von schwefliger Säure, ja sogar im feuchten Zustande und unter Wasser.

Wird Ceroxyduloxyd in Schwefelsäure gelöst, so entsteht eine rothgelbe Flüssigkeit, welche äusserst oxydirende Eigenschaften besitzt, da dieselbe selbst in den verdünntesten Lösungen Eisenoxydul augenblicklich in Eisenoxyd, Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid umwandelt, und aus Jodkalium das Jod frei macht, so dass es als Oxydationsmittel in der Maassanalyse Anwendung finden kann.

Da das Manganoxydul erst nach längerer Zeit durch dasselbe oxydirt wird, so dürfte es sich zum Titriren des Eisens besonders in dem Falle eignen, wo kein Manganoxydul zugegen ist, da die Gegenwart aller anderen Metalle durchaus nicht schadet, und nach vollendeter Oxydation die intensive Farbe des schwefelsauren Ceroxyduloxyds hervortritt. Was die Beständigkeit des Titers betrifft, so scheint diese Lösung das übermangansaure Kali bei weitem zu übertreffen, da das schwefelsaure Ceroxydul bei Anwesenheit von desoxydirenden Körpern durchaus keine Neigung zeigt, sich zu zersetzen. Es muss nur die Bildung eines basischen Salzes vermieden werden, was durch einen passenden Säurezusatz geschehen kann,

da ein Ueberschuss von Säure ohne Einfluss auf die Reaction ist. Am besten wendet man Schwefelsäure an.

Das zum Titriren benutzte Ceroxyd kann durch Fällen mit Oxalsäure u. s. w. wieder gewonnen werden. Der Titer wird auf gewöhnliche Weise durch Eisendraht oder durch schwefelsaures Eisenoxydulammoniak bestimmt.

Verbindungen des Cers mit den Salzbildern.

I. Cerjodür. Getrocknetes Ceroxyduloxyd löst sich in Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit unter Abscheidung von Jod auf. Verwandelt man das freie Jod durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure und dampft die Flüssigkeit mit überschüssigem Ceroxyduloxyd unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff ein, so erhält man nach dem Filtriren eine völlig farblose Lösung von Cerjodür, die sich an der Luft bräunt, über Schwefelsäure aber an der Oberfläche dünne, farblose und wasserhelle Krystalle absetzt, die an der Luft zu einer braunen Lösung zerfliessen.

Zur Untersuchung wurden 0,787 Grm. in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Jod mit salpetersaurem Silberoxyd als Jodsilber gefällt. Das Jodsilber auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 120° getrocknet ergab 0,806 Grm. AgJ = 0,43544 Grm. J.

Nachdem das überschüssig zugesetzte Silber durch Salzsäure gefällt und diess abfiltrirt war, wurde das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt; abfiltrirt und geglüht ergab es 0,202 Grm. $CeO + Ce_2O_3$ entsprechend 0,1642 Ce.

Hieraus berechnet sich die Formel $CeJ + 6HO$.

	Berechnet.	Gefunden.
Jod	56,92	55,33
Cerium	20,53	20,86
6HO	23,81	—

Als gleiche Theile von Jodwasserstoffsäure, der eine mit Ammoniak, der andere mit Ceroxyduloxyd unter Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff neutralisirt wurden, dann beide Theile gemengt, eingedampft und filtrirt, krystallisirten über Schwefelsäure kleine glänzende Würfel aus der Flüssigkeit, welche sich längere Zeit an der Luft

hielten und in einem einfach mit Korkstöpseln verschlossenen Glasrohre selbst nach einem Vierteljahr ihren Glanz und ihre Festigkeit behielten, jedoch nach und nach etwas braun wurden. Bei der Analyse ergab das Salz Jodammonium mit nur ½ p.C. Cerium.

II. Cerchlorür. Als ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Eisenblausäure mit Ceroxyduloxyd im Ueberschuss digerirt wurde, entstand ein Cerchlorür, welches ganz andere Eigenschaften zeigte, als das aus Ceroxyduloxyd und Salzsäure dargestellte. Es war nämlich die so gewonnene Verbindung völlig farblos und von ganz anderer Krystallform als die auf die gewöhnliche Weise dargestellte.

Zur Untersuchung dieses Körpers wurden 1,247 Grm. in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, mittelst salpetersaurem Silberoxyd das Chlor gefällt; das bei 120° getrocknete Chlorsilber wog 1,452 Grm. entsprechend 0,359 Grm. Chlor. In dem Filtrat wurde mit Salzsäure das überschüssige salpetersaure Silberoxyd gefällt und abfiltrirt, dann das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, abfiltrirt geglüht gab sie 0,5734 Ceroxyduloxyd = 0,466 Cerium. Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2CeCl + 9HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Cerium	37,70	37,37
Chlor	29,01	28,8
Wasser	33,2	—

Verbindungen des Cers mit Cyan.

Schwefelsaures Ceroxydul giebt mit Kaliumeisencyanür einen weissen, an der Luft bläulich werdenden Niederschlag. Beim Trocknen wird dieser Niederschlag pyrophorisch und verglimmt bei hinreichendem Luftzutritt schnell durch die ganze Masse unter Zurücklassung von Eisenoxyd und Ceroxyduloxyd.

Selbst als ein Theil Ceriumeisencyanür mit 3 Theilen Kaliumeisencyanür innig gemengt wurde, fing doch das Gemenge beim Trocknen an zu verglimmen. Als eben solches Gemenge in einem Porcellantiegel fest eingestampft

und bedeckt geglüht wurde, zog Alkohol nach dem Erkalten nur Cyankalium aus, der Rückstand war ein schmutzig graues Pulver, ein inniges Gemenge (oder Verbindung?) von Ceroxydul mit Eisen.

Durch directe Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf Ceroxydul wurde kein Ceriumeisencyanür erhalten.

Salpetersaures Ceroxydul.

Löst man Ceroxyduloxyd unter Anwendung reducirender Substanzen, z. B. Alkohol, in concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach Abfiltrirung des ungelösten Ceroxyduloxyds eine farblose Lösung, welche eingedampft zu einer klaren, farblosen, syrupartigen Masse wird, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es hat eine schwache rosa Farbe und zieht leicht Feuchtigkeit an.

Diese krystallinische Masse längere Zeit über Schwefelsäure und Chlorcalcium stehen gelassen enthält 4 Aeq. Wasser. 1,096 Grm. hiervon aufgelöst und mit oxalsaurem Ammoniak das Ceroxydul darin gefällt, dieses abfiltrirt und geglüht ergab 0,447 Grm. Ceroxyduloxyd = 0,4247 Ceroxydul. Diess entspricht 38,75 p.C. Ceroxydul, woraus sich die Formel $CeONO_5 + 4HO$ ergiebt.

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	37,5	38,75
Salpetersäure	37,5	—
Wasser	25	—

Bei 150° C. 3 Stunden lang getrocknet, verliert es ungefähr 2 Aeq. HO. Bei 200° wird es zersetzt.

Salpetersaures Ceroxydul-Kali.

Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Kali und dampft diese ein, so lässt sie sich sehr stark concentriren, ehe sich Salz abscheidet. Aus der syrupdicken Lösung krystallisiren über Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle des Doppelsalzes, die aber nicht jedesmal gleich zusammengesetzt sind, da bei mehreren Analysen ganz verschiedene Resultate gefunden wurden. Eine Lösung des Doppelsalzes, aus der

viel Salpeter auskrystallisirt war, wurde von diesem abgegossen und über Schwefelsäure vierzehn Tage hingestellt. Die gebildeten völlig farblosen Krystalle zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden untersucht.

1,546 Grm. davon bei 180°, einer Temperatur, bei welcher die wenigsten Ceroxydulsalze zersetzt werden, 6 Stunden lang getrocknet ergaben einen Verlust von 0,114 Grm., der als Wasser berechnet wurde. Der Rückstand wurde längere Zeit geglüht, dann in Wasser gelöst und das ungelöste Ceroxyduloxyd abfiltrirt wog 0,473 gleich 0,4512 Ceroxydul. Das Filtrat wurde zur Trockne ververdampft, mit Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockenheit gebracht und mit Alkohol ausgezogen auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und bei 110° 4 Stunden getrocknet ergab 1,321 Grm. Kaliumplatinchlorid entsprechend 0,255138 Grm. Kali. Hieraus folgt die Formel:

$$2KONO_5 + 3CeONO_5 + 4HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Kali	16,72	16,50
Ceroxydul	28,82	29,18
Wasser	6,40	7,37
NO_5	48,04	—

Salpetersaure Ceroxydul-Magnesia.

$$CeONO_5 + MgONO_5 + 8HO.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen gleicher Aequivalente Ceroxyduloxyd und Magnesia in Salpetersäure unter Anwendung reducirender Substanzen, z. B. Alkohol. Es ist schwach rosa gefärbt, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und kann in grossen Krystallen erhalten werden. Bei 110° verliert es einen Theil seines Krystallwassers, den Rest erst bei 200°, wobei es zu einer glasigen Masse schmilzt, alsdann nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet, zieht es dasselbe begierig unter Erwärmung an, ohne sich jedoch klar zu lösen.

Zur Analyse wurden 1,128 Grm. angewandt; darin das Ceroxydul mit Oxalsäure gefällt, abfiltrirt und geglüht er-

gab 0,247 Ceroxyduloxyd = 0,2356 CeO. In dem Filtrat wurde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt; abfiltrirt und geglüht gab sie 0,2422 $MgOPO_5$ = 0,0872 MgO. Das Wasser wurde in einer besonderen Quantität bestimmt. 0,670 Grm. wurden zuerst 2 Stunden bei 110° getrocknet; diess ergab einen Gewichtsverlust von 0,071, alsdann noch 3 Stunden bei 200° getrocknet stieg der Gewichtsverlust auf 0,206. Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$MgONO_5 + CeONO_5 + 8\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	21,26	20,88
Magnesia	7,8	7,73
Salpetersäure	42,6	—
Wasser	28,34	27,76

Nach 2stündigem Trocknen bei 110° waren genau 3 Aeq. HO verloren. In Procenten:

Berechnet.	Gefunden.
10,63	10,6

Salpetersaures Ceroxydul-Manganoxydul.

Löst man kohlensaures Manganoxydul in Salpetersäure und fügt zu der Lösung salpetersaures Ceroxydul und Alkohol, so krystallisirt nach dem Eindampfen das Doppelsalz beim Erkalten in prächtigen Krystallen von zart rosenrother Farbe und von einer Grösse bis zu einem Zoll im Durchmesser aus der Flüssigkeit. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Flüssigkeit eingedampft und unter Umrühren erkalten gelassen, so dass sich nur kleine Krystalle bilden konnten; diese wurden zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Analyse wurden 1,818 Grm. dieser kleinen Krystalle verwandt; diese gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, mit Oxalsäure das Ceroxydul gefällt, dieses nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und geglüht ergab 0,376 Grm. Ceroxyduloxyd, entsprechend 0,3587 Ceroxydul. Das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt und das Manganoxydul eben damit gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht ergab 0,273 Grm. Manganoxyduloxyd, gleich

0,2539 Grm. Manganoxydul. Das Wasser wurde in einer besonderen Quantität bestimmt.

1,402 Grm. des Doppelsalzes bei 150° 4 Stunden lang getrocknet ergab einen Gewichtsverlust von 0,178 Grm. Hieraus folgt die Formel:

$$CeONO_5 + MnONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	20	19,73
Manganoxydul	13,14	13,97
Salpetersäure	40	—
Wasser	26,66	12,68

Das Salz verliert also bei 150° nur 4 Aeq. HO, doch tritt schon hierbei Zersetzung ein, indem sich das Salz schwärzt von ausgeschiedenem Manganoxyd durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Manganoxydul.

Salpetersaures Ceroxydul-Kobaltoxydul.

Eine Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Kobaltoxydul vermischt, lässt sich sehr stark concentriren, ehe sie beim Erkalten Krystalle fallen lässt. Erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali konnten dieselben erhalten werden. Die grösseren Krystalle des Doppelsalzes sind braun, die kleineren rubinroth, an der Luft zerfliessen sie und verwittern über Schwefelsäure.

Zur Untersuchung dieses Salzes wurden 0,415 Grm. in Wasser gelöst, die Lösung stark verdünnt und mit sehr viel Salmiak versetzt, hierauf mit Ammoniak das Ceroxydul gefällt, dieses wiederum in Salzsäure gelöst, verdünnt, mit viel Salmiak versetzt und wieder mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, geglüht, und ergab 0,0915 Grm. C_3O_4, entsprechend 0,08586 CeO = 20,68 p.C. Ceroxydul. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium gefällt, das Schwefelkobalt abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft, wiederholentlich mit Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchtet und eingedampft, schliesslich schwach geglüht, bis zur vollständigen Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure, gewogen ergab 0,114 $CoOSO_3$, entsprechend 0,05516

CoO = 13,29 p.C. Kobaltoxydul. Die Salpetersäure wurde mittelst gewogenen Kupferblechs und überschüssiger Salzsäure in einem Strome Kohlensäuregases bestimmt mit der Vorsicht, dass die in dem ersten Kolben auftretenden Dämpfe in einen zweiten traten, worin ebenfalls Salzsäure und ein gewogenes Kupferblech sich befanden, welches auch hier merklich angegriffen wurde, als Zeichen, dass unzersetzte Salpetersäure oder Chlor aus dem ersten Kolben, in welchem sich die Substanz befand, mit übergegangen waren. Bei 0,2285 Grm. Substanz waren 0,303 Grm. Kupfer zu Chlorür gelöst, was 0,0861732 Grm. NO_5 entspricht = 37,71 p.C. Salpetersäure, während die Rechnung 39,78 p.C. verlangt. Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$CeONO_5 + CoONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,89	20,68
CoO	13,81	13,29
$2NO_5$	39,78	(37,71)
8HO	26,51	—

Salpetersaures Ceroxydul-Nickeloxydul.

Eine auf gleiche Weise wie die vorigen Salze dargestellte Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Nickeloxydul krystallisirte nach dem Erkalten in schön smaragdgrünen Krystallen bis zu Zollgrösse, die sich sowohl an der Luft als auch über Schwefelsäure sehr gut erhalten.

Zur Analyse wurden 0,921 Grm. des Doppelsalzes angewandt, dieses in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, ergab 0,198 Ce_3O_4, entsprechend 0,1959 CeO = 21,06 p.C. Ceroxydul. Als dasselbe wieder in Schwefelsäure aufgelöst wurde und mit Ammoniak gefällt, wurde das Filtrat durch Schwefelammonium nicht dunkler gefärbt.

Da die directe Bestimmung des Nickeloxyduls verunglückte, so wurden 0,54 Grm. des Doppelsalzes vorsichtig erhitzt bis zum Glühen; der Rückstand wog 0,1895 = 35,09 p.C. Verändert man hierin das eine Aequivalent zu Ceroxydul, so bleibt für Nickeloxydul und Ceroxydul 34,08;

zieht man hiervon das gefundene Ceroxydul ab, so bleibt für Nickeloxydul 13,02 p.C. Die Salpetersäurebestimmung wurde, wie beim Zinksalze ausführlich beschrieben wird, ausgeführt.

Es wurden bei 0,3595 Grm. Substanz 0,515 Grm. Kupfer gelöst, entsprechend 0,1422 NO_5 = 40,71 p.C. Salpetersäure. Hieraus folgt die Formel:

$$CeONO_5 + NiONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,89	21,06
NiO	13,81	13,02
$2NO_5$	39,78	40,74
8HO	26,51	—

Salpetersaures Ceroxydul mit salpetersaurem Zinkoxyd.

Aus einer heiss gemischten Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Zinkoxyd erhält man beim Erkalten das Doppelsalz in schönen, grossen, völlig farblosen Krystallen. Dasselbe schliesst sich in seiner Krystallform und seinen übrigen Eigenschaften völlig den vorher beschriebenen Salzen an.

Zur Untersuchung wurden 1,005 Grm. in Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das gefällte Ceroxydul ergab geglüht 0,2135 Ce_3O_4, entsprechend 0,20368 CeO = 20,26 p.C. Ceroxydul. In dem Filtrat mit Schwefelammonium das Zink gefällt, das Schwefelzink abfiltrirt, geglüht und in Salpetersäure gelöst, von dem ungelösten Schwefel abfiltrirt, wurde die Lösung in eine heisse Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, gekocht und nach vollständiger Fällung filtrirt. Der geglühte Niederschlag ergab 0,153 ZnO = 15,22 p.C. Zinkoxyd.

Zur Salpetersäurebestimmung wurden 0,452 Grm. des Doppelsalzes in einem Kolben in Wasser gelöst, dazu Salzsäure gesetzt und 0,925 Grm. Kupferblech hinzugefügt, der Kolben durch einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, wovon die eine Oeffnung eine Glasröhre enthielt, die mit einem Kohlensäuregasometer in Verbindung stand; eine durch die andere Oeffnung gesteckte Glasröhre führte in einen zweiten Kolben, in welchem ebenfalls ein gewogenes Kupferblech und Salzsäure

sich befand. Auch dieser Kolben war mit einem doppelt-durchbohrten Gummipfropfen verschlossen; aus der einen Oeffnung führte ein enges zweimal gebogenes Rohr, durch die andere ging das Verbindungsrohr mit dem ersten Kolben. Als der Apparat zusammengestellt war, wurde ein lebhafter Strom Kohlensäuregases durch die Kolben getrieben, alsdann der erste Kolben vorsichtig erwärmt. Als hier die Flüssigkeit wieder fast farblos geworden war, wurde der zweite Kolben ebenso erhitzt, alsdann die Oeffnung des engen Rohres im zweiten Kolben geschlossen und die Flamme fortgenommen.

Nachdem so der Apparat in einer Kohlensäure-Atmosphäre erkaltet war, wurden die Kupferbleche herausgenommen, mit Salzsäure und nachher mit Wasser abgespült, getrocknet, gewogen, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,614 entsprechend 0,1746 NO_5 = 38,62 p.C. Salpetersäure. Hiernach ergiebt sich die Formel:

$$CeONO_5 + ZnONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,67	20,26
ZnO	14,82	15,22
$2NO_5$	39,34	38,62
8HO	26,22	

Diese salpetersauren Doppelsalze des Ceroxyduls mit den Basen der Magnesiagruppe (bis jetzt dargestellt das Magnesia-, Zink-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalz) zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und zwar krystallisiren sie in regelmässig sechseckigen Tafeln, doch kommen auch zuweilen hemiedrische Formen vor und häufig sind drei gegenüberliegende Seiten grösser als die drei anderen zwischen diesen liegenden.

Alle diese Salze zeigen in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, weit über ihren Krystallisationspunkt hinaus zu erkalten, und zwar findet alsdann selbst bei heftigem Rühren mit einem glatten Glasstabe keine Ausscheidung von Krystallen Statt, sondern dieselbe erfolgte erst, sobald man einen noch so kleinen Krystall in die Lösung warf. Die Flüssigkeit erstarrt alsdann plötzlich unter be-

trächtlicher Wärmeentwicklung zu einer festen krystallischen Masse.

Um desshalb die Salze in der zur Analyse erforderlichen Reinheit darzustellen, wurde die durch Auflösen grösserer schon ziemlich reiner Krystalle in wenig heissem Wasser erhaltene Lösung nicht zu stark eingedampft und noch vor dem völligen Erkalten ein kleiner Krystall hineingeworfen. Als darauf schnell umgerührt und bis zum völligen Erkalten das Umrühren öfter wiederholt wurde, resultirte ein feines Krystallmehl, in dem man aber mittelst der Lupe die Krystallform sehr genau erkennen konnte. Dieses Krystallmehl zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure getrocknet diente zur Analyse.

Es ist durchaus zur Erhaltung von schönen Krystallen erforderlich, dass die Lösung so neutral wie möglich sei, da man aus einer stark sauren Lösung nur äusserst schwer Krystalle erhält und diese sehr leicht zerfliessen.

Man muss daher die Flüssigkeit, aus der man gute Krystalle erhalten will, mehrmals unter Erneuerung des Wassers eindampfen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer riecht; alsdann von dem ausgeschiedenen basischen Salze abfiltriren und die Lösung langsam eindampfen, wo man dann beim langsamen Erkalten schon sehr schöne, grosse Krystalle erhalten kann. Eine neutrale Lösung lässt sich sowohl mit warmem als mit kaltem Wasser verdünnen, ohne sich merklich zu trüben, während eine saure Lösung fast fortwährend durch Ausscheiden von basischen Salzen getrübt wird. Die Krystalle aus neutralen Lösungen sind ziemlich luftbeständig und lassen sich gut conserviren.

Die Analysen der salpetersauren Cerdoppelsalze bieten sehr viel Schwierigkeiten dar, einestheils durch die allgemeine Ungenauigkeit der Salpetersäurebestimmungen, anderntheils durch die Schwierigkeit, das Cer von anderen Metalloxyden zu trennen, da in die Cerniederschläge fast immer etwas von den andern Oxyden mit eingeht und durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist. Das Wasser lässt sich aus dem Verlust beim Trocknen gar nicht

bestimmen, da selbst nach mehrstündigem Trocknen bei 180° nicht alles Wasser fortgeht und bei höherer Temperatur schon etwas Salpetersäure zersetzt wird.

Ceriumplatincyanür *).

Zersetzt man schwefelsaures Ceroxydul mit Baryumplatincyanür, so erhält man nach dem Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten kleine glänzende, gelblich gefärbte Krystalle, die Trichroismus in Blaugrün und Gelb zeigen. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen etwas und es scheidet sich Platincyanür aus. Zur Analyse wurde zur Darstellung des Salzes überschüssiges schwefelsaures Ceroxydul genommen, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das schwefelsaure Ceroxydul blieb ungelöst; die alkoholische Lösung des Salzes wurde längere Zeit mit Wasser gekocht zur Verjagung des Alkohols. Die aus der concentrirten Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle wiederholt zwischen Fliesspapier getrocknet, da das Salz über Schwefelsäure Wasser verliert und undurchsichtig wird. Von dem so dargestellten Salze wurden 0,848 Grm. vier Stunden lang bei 150° getrocknet. Hierbei ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,165. Der Rückstand im Sauerstoffgasstrom geglüht, wog 0,5225. Dieser wurde mit Schwefelsäure digerirt und zur Trockne gebracht, nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen, abfiltrirt, und hinterliess 0,3225 Grn. Platin. In der Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak das Ceroxydul gefällt, dieses abfiltrirt und geglüht, ergab 0,1985 Ceroxyduloxyd, entsprechend 0,16132 Cerium. Hieraus ergiebt sich die Formel: CeCy + PtCy + 6HO.

	Berechnet.	Gefunden.
Cerium	18,4	19,02
Platin	39,4	38,03
Cyan	20,6	—
6HO	21,6	19,45.

*) Dieses Salz ist auch von Czudnowicz dargestellt und mit gleichen Resultaten untersucht worden. (Dies. Journ. LXXX, 20.)

Zur Bestimmung des Cyans wurde noch eine organische Verbrennung des Salzes ausgeführt. Ein ⅔ Meter langes Verbrennungsrohr wurde an einem Ende zu einer dünnen Röhre ausgezogen und nach Einbringung eines Asbestpfropfens in der Länge eines halben Meters mit Kupferoxyd gefüllt. Alsdann wurde ein durch eine Schwefelsäureflasche, ein Chlorcalcium- und ein Kalirohr getrockneter und gereinigter Strom von Sauerstoffgas durch das Rohr geleitet und diess zum schwachen Rothglühen erhitzt. Nachdem auf diese Weise das Rohr, das Kupferoxyd und die darin befindliche Luft völlig getrocknet und von Kohlensäure befreit war, wurde mit dem Erhitzen aufgehört und unter Hindurchleiten von getrocknetem Sauerstoffgase erkaltete das Rohr. Alsdann wurde an dem dünn ausgezogenen Ende des Verbrennungsrohrs das gewogene Chlorcalciumrohr mittelst Kautschukverbindung befestigt, an diesem ein gewogener Geisler'scher Kaliapparat nebst Kalirohr. Am andern Ende des Rohrs, welches durch einen durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen war, wurde ein gewogenes Porcellanschiffchen mit gewogenem Ceriumplatincyanür eingeschoben, welches durch nochmaliges Umkrystallisiren und wiederholtes Pressen zwischen Fliespapier möglichst gereinigt und getrocknet war. Alsdann wurde das Verbrennungsrohr wieder geschlossen und die Verbindung mit dem das Sauerstoffgas enthaltenden Gasometer durch die oben erwähnten Trockenapparate wieder hergestellt. Hierauf wurde das vordere Ende des Rohrs zum Glühen erhitzt, hiermit vorgeschritten bis ziemlich nahe an die Stelle, wo das Schiffchen mit Substanz lag. Als diese hierauf langsam erwärmt wurde, verwandelte sich die gelbe Farbe derselben in Weiss und kurz vor dem Erglühen wieder in Gelb. Nach dem Verglimmen war die Substanz völlig schwarz geworden und es war nicht möglich, durch starkes Glühen diese Farbe zu ändern. Als Verbrennungsofen diente der Sonnenschein'sche Apparat zur organischen Analyse.

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

Bei 0,459 Grm. Substanz hatte das Chlorcalciumrohr 0,105 Grm., die Kaliapparate zusammen 0,1695 Grm. zuge-

nommen. Die Substanz wog nach dem Glühen 0,293 Grm. Hieraus ergeben sich folgende Resultate nach der Formel CeCy + PtCy + 6HO.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser	21,6 p.C.	22,87.
Cyan	20,8 „	21,82.

Essigsaures Ceroxydul.

Zu erhalten durch Auflösen von Ceroxydul, welches durch Schwefelwasserstoff reducirt ist, in Essigsäure, oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Ceroxydul mit essigsaurem Baryt. Beim Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit setzt sich das Salz an der Oberfläche in kleinen, dichtstrahlenförmig gruppirten Nadeln an.

Angewendet wurden 0,793 Grm. essigsauren Ceroxyduls, durch Oxalsäure das Ceroxydul gefällt, von der Flüssigkeit abfiltrirt, geglüht und gewogen, gab es 0,395 Ceroxydoxydul = 0,377 Ceroxydul. Daraus ergiebt sich die Formel $CeOC_4H_3O_3 + HO$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	47,36	47,54.
Essigsäure	44,74	
Wasser	7,9	

Das Salz verliert das 1 Aeq. Wasser in trockner Luft (z. B. über Schwefelsäure) mit Beibehaltung seiner Krystallform.

Bei 115° C. getrocknet, verkohlt es bei erhöhter Temperatur ohne zu schmelzen, und hinterlässt geglüht Ceroxydoxydul.

Das essigsaure Ceroxydul besitzt bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Löslichkeit, und zwar ist es in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Untersucht wurde zuerst der Gehalt an essigsaurem Ceroxydul in einer Lösung, die acht Tage dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt war und auf deren Oberfläche sich Krystalle gebildet hatten. Es wurden 10 C.C. dieser Lösung genommen, welche eine Tempera-

tur von 27,6° C. hatten, mit Oxalsäure gefällt, filtrirt, das oxalsaure Ceroxydul geglüht, ergab 1,316 Grm. Ceroxydoxydul, entsprechend einer Löslichkeit von 26,147 Grm. $CeO\bar{A}+HO$ in 100 C.C. Lösung bei 27,6° C.

Dann wurde die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit erhitzt, wobei sich viel Salz ausschied; es wurden 10 C.C. von dieser Lösung bei 95° C. genommen, mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, geglüht, ergab 0,889 Grm. Ceroxydoxydul, diess entspricht einer Löslichkeit von 17,86 Grm. $CeO\bar{A}+HO$ in 100 C.C. der Lösung bei 95° C.

Das Salz hat einen süssen, hernach metallischen Geschmack, dem des Bleizuckers ähnlich.

Essigsaures Ceroxydoxydul.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit essigsaurem Baryt vorsichtig so lange, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, und filtrirt das Klare davon ab, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, in welcher Essigsäure und Ceroxydoxydul nachgewiesen werden können. Die Flüssigkeit lässt sich erhitzen und eindampfen, ohne dass das Ceroxydoxydul durch die Essigsäure reducirt wird. Bei stärkerer Concentration zersetzt sich jedoch das Ceroxydoxydul zu Ceroxydul und die Flüssigkeit wird farblos.

XIX.
Chemische Notizen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLI.)

I. Bemerkungen über die Darstellung des Caramels und das Assamar.

Zur Darstellung von Caramel aus Rohrzucker nach der Methode von Péligot*) wird der Zucker zwischen 215—220° so lange erhitzt, als noch ein Entweichen von Wasserdämpfen stattfindet, worauf man mit Wasser behandeln, vom Unlöslichen abfiltriren und zuletzt das Caramel mit Alkohol aus der wässerigen Lösung fällen soll. Durch den Alkohol wird aber dieser Körper grösstentheils in zusammenbackenden Flocken abgeschieden, so dass endlich ein dicker Teig entsteht, der sich durch Auswaschen nicht von der eingeschlossenen Mutterlauge befreien lässt.

Es gelingt jedoch auf folgende Weise reines Caramel darzustellen. Man erhitzt Rohrzucker, am besten in einem Metallgefässe, welches das 12—15fache Volum der Zuckermenge besitzt, mittelst eines Oelbades bis 210, höchstens 215° so lange, bis die anfangs geschmolzene und sich stark aufblähende Masse wieder erstarrt und keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Da der caramelisirende Zucker ein äusserst schlechter Wärmeleiter ist, gelingt es bei grösseren Mengen nur dadurch der oberen, sowie der in der Gefässmitte befindlichen Masse die erforderliche Temperatur mitzutheilen, dass man in kurzen Zwischenzeiten die scheinbar bereits caramelisirten Krusten mit einem Spatel von den Gefässwänden loslöst, umwendet und zerdrückt, so dass die gehörig erhitzt gewesenen Theile an den Boden und die heissen Wände des Gefässes gelangen. Die so erhaltene schwarzbraune spröde Masse wird nun,

*) Annales de Chimie et de Physique, tome 67, pag. 113.

fein gepulvert, unmittelbar mit dem doppelten Volum Alkohol von nahezu 0,834 Dichte übergossen und 2—3 Stunden damit macerirt. Diese Behandlung ist mit neuen Alkoholmengen so lange zu wiederholen, bis die Flüssigkeit keinen Geschmack mehr zeigt. Der Alkohol erscheint aber selbst dann noch bräunlich gefärbt, welche Färbung vom Caramel selbst herrührt, das in Alkohol von genannter Dichte nicht vollkommen unlöslich ist. Der Rückstand enthält zwar keinen unzersetzten Rohrzucker mehr oder in Alkohol lösliche secundäre Zersetzungsproducte desselben, wohl aber stets neben dem Caramel eine in Wasser lösliche Substanz, welche mit dem Caramelan Völckel's die grösste Aehnlichkeit besitzt*). Die gebildete Menge davon hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dauer ihrer Einwirkung ab. Ich überzeugte mich, dass selbst 206—212° durch etwa 80 Stunden beibehalten genügen, um statt im Wasser löslichen Caramel grossentheils nur diese, darin unlösliche Substanz zu bilden. Bei 215—225° entsteht dieser Körper noch weit rascher, und diess der Grund, warum man bei der Caramelbereitung die Temperatur nicht über 215° steigern soll. Um endlich auch diesen Körper vom Caramel zu entfernen, zieht man das Gemenge mit lauwarmem Wasser aus, worin sich das Caramel löst, filtrirt vom Ungelösten ab und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, wornach das Caramel rein zurückbleibt.

Hat man die zur Caramelisirung nöthige Erhitzung lange genug fortgesetzt, so schmeckt das lichtbraune alkoholische Extract rein bitter und liefert beim Abdampfen im Wasserbade zuletzt eine syrupdicke braune Masse von intensiv bitterem Geschmack, welche alle Eigenschaften des von Reichenbach entdeckten**) und von Völckel weiter untersuchten***) Assamars besitzt. Meine bisherigen Beobachtungen scheinen zu beweisen, dass je rascher die Erhitzung des Zuckers und bei je höherer Tempera-

*) Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.
**) Liebig's Annalen, 49. Bd., S. 1.
***) Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.

tur selbe innerhalb der Grenzen von 205—225° erfolge, desto mehr Assamar entstehe. Jedenfalls lässt sich aus dem alkoholischen Auszuge des caramelisirten Zuckers das Assamar verhältnissmässig leicht in ziemlich grosser Menge darstellen und reinigen.

Schliesslich mag noch ein merkwürdiges Verhalten des Assamars erwähnt sein. Assamar im Jahre 1852 aus Zucker, wenn auch unrein dargestellt, jedoch durch Abdampfen im Wasserbade und längeres Erhitzen möglichst vom hartnäckig anhaftenden Alkohol befreit, schmeckte rein bitter. Es wurde beiläufig mit dem vierfachen Volum Wasser gemischt in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Nach etwa 1½ Jahren fand sich zu meiner Ueberraschung, dass die Flüssigkeit zwar noch intensiv bitter, daneben aber entschieden süsslich schmeckte. Nach abermals ungefähr zweijährigem Stehen war aber der süsse Geschmack so intensiv geworden, dass der bittere nun mehr als Beigeschmack erschien. Assamar von derselben Bereitung herrührend, jedoch nicht mit Wasser verdünnt, schmeckte jedoch nach mehr als 3 Jahren eben so rein bitter wie anfangs. Um diese Thatsache zu bestätigen, wurde im März 1858 in gleicher Weise wie früher bereitetes unreines, mit Wasser verdünntes Assamar, das keine Spur eines süssen Geschmackes zeigte, in einer wohlverschlossenen Flasche abermals sich selbst überlassen. Beim Beginn des laufenden Jahres war auch in dieser Flüssigkeit der süssliche Geschmack neben dem bitteren unverkennbar. Diese Versuche zeigen, dass Assamar, mit Wasser verdünnt, sich wieder langsam in Zucker umwandelt, wenn auch der so gebildete Zucker wahrscheinlich nur Traubenzucker ist. Damit wäre aber nicht nur ein weiterer Grund für die Einreihung des Assamars in die Gruppe der Kohlenhydrate gegeben, sondern auch zugleich es wahrscheinlich gemacht, dass die für dasselbe von Völckel gegebene Formel $C_{20}H_{11}O_{11}$ eine Berichtigung bedürfe, da sich selbe mit jenen der gewöhnlichen Zuckerarten in keinen Einklang hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes bringen lässt.

II. Chemische Analyse eines dem Anlaufen unterworfenen Flintglases.

Vorzugsweise während der Jahre 1840—1852 kam im Handel in grossen Mengen Flintglas zu optischen Zwecken vor, das die so gefürchtete Eigenschaft des Anlaufens zeigte. Da diess selbst gegenwärtig noch bei einigen Flintglassorten der Fall ist und die Bestandtheile des Glases das Anlaufen bedingen, so dürfte die Mittheilung der folgenden Analyse, welche von mir bereits im Jahre 1846 ausgeführt wurde, einen Fingerzeig abgeben, welche Aenderungen für die Erzeugung fehlerfreien Flintglases im Glassatze vorzunehmen wären.

Das analysirte Flintglas war sehr schön weiss und glänzend; es stammte aus der zu Ottakring bei Wien damals bestandenen Fabrik optischer Gläser des Herrn J. Waldstein. Bezüglich der optischen Eigenschaften musste es zu den Flintgläsern gerechnet werden, welche sich weder durch hohes Brechungsvermögen, noch durch besonderes Zerstreuungsvermögen auszeichnen. Es wurden im Glase gefunden:

Kieselsäure	75,24	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10,48	„
Eisenoxyd	Spuren	„
Thonerde	„	„
Kalk	1,48	„
Kaliumoxyd	12,51	„
Zusammen	99,71	Gewichtstheile.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung dieses Flintglases mit jener des Glases von Guinand, das Dumas analysirte*), so erhält man

Bestandtheile.	Flintglas v. Waldstein	Flintglas v. Guinand	
Kieselsäure	75,24	42,50	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10,48	43,50	„
Eisenoxyd	Spur	—	„
Thonerde	„	1,80	„
Calciumoxyd	1,48	0,50	„
Kaliumoxyd	12,51	11,70	„
Arsensäure	—	Spur	„
Summe	99,71	100,00	Gewichtstheile.
Sauerstoffgehalt der Säuren zu dem der Basen	15 : 1	4 : 1	

*) Dumas, Handb. der angewandten Chemie, 2. Bd., S. 591.

Es stellt sich also im Flintglase Waldstein's ein beträchtlicher Ueberschuss an Kieselsäure heraus und ebenso an Kali gegenüber den übrigen Basen. Guinand's Glas entspricht mit Vernachlässigung der zu kleinen Kalkmenge fast genau der Formel:

$$6KO, 12PbO, Al_2O_3, 36SiO_2$$

Für Waldstein's Glas würde hingegen zunächst die Formel:

$$5KO, 2PbO, CaO, 46SiO_2$$

entsprechen und auf 36 Aequivalente Kieselsäure reducirt

$$4KO, 1{,}4PbO, 0{,}8CaO, 36SiO_2.$$

Aus diesen Vergleichungen ergiebt sich, dass das anlaufende Flintglas Waldstein's, welches man selbst jetzt noch in Oesterreich an mehreren kleinen optischen Instrumenten vorfindet, in der Zusammensetzung weder mit dem Guinand'schen Flintglase noch mit irgend einer anderen bisher untersuchten Glassorte Aehnlichkeit habe, und dass der dazu benutzte Glassatz schon vom theoretischen Standpunkte aus als unzweckmässig bezeichnet werden muss.

III. Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse chemischer Verbindungen.

Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak von 0,986 *Dichte bei* 15° *C.*

I. 0,5646 Grm. reines Bromsilber, bei 100° C. getrocknet, wurden mit 15 C.C. Ammoniak durch fünf Stunden in einer wohlverschlossenen Flasche bei einer Temperatur von 79—80° C. digerirt, dann vom Rückstande heiss abfiltrirt, derselbe bei 100° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,5572 Grm.

II. Eine unbestimmte Menge Bromsilber, jedoch früher getrocknet, digerirte mit Ammoniak von erwähnter Dichte durch 4,5 Stunden bei 80—81° C. Von der klaren Flüssigkeit goss man einen Theil rasch in ein kleines gut schliessbares Fläschchen von bekanntem Gewicht, verschloss letzteres rasch und wog es wieder. Die Menge der ammoniakalischen Lösung ergab sich zu 17,5735 Grm.

Nach der Verdampfung dieser Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 100°, blieben 0,0090 Grm. Bromsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 15° C. lösen also bei 80° C. getrocknetes Bromsilber nach:

I.	0,05004	Gewichtstheile,
II.	0,05121	„
Im Mittel	0,05063	Gewichtstheile,

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Bromsilber braucht 1975,11 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 80° C. zur Lösung.

Zu dieser Bestimmung mag bemerkt sein, dass sich frisch gefälltes Bromsilber sicherlich mehr denn doppelt so leicht in Ammoniak löst wie das vorher bei 100° getrocknete Bromid. Das Bromsilber färbt sich übrigens im nassen Zustande am Tageslichte rasch grau, trocken hingegen weit langsamer. Beim Erhitzen wird das trockene Bromid goldgelb und schmilzt bei einer höheren Temperatur als Chlorsilber. Die gelbe Farbe erscheint nach dem Erkalten zwar lichter, verschwindet aber nicht gänzlich. Fällt man Bromsilber aus der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure, so sieht es ebenfalls gelblich aus, wird jedoch beim kurzen Aufbewahren im Dunkeln rein weiss.

Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak von 0,986 *Dichte bei* 15° *C.*

I. Reines Chlorsilber wurde bei 100° getrocknet und dann wie sub I. beim Bromsilber angegeben, mit Ammoniak von 0,986 Dichte behandelt. 2,1565 Grm. Chlorsilber mit 10 C.C. Ammoniak digerirt, hinterliessen 2,0112 Grm. ungelöste Substanz.

II. Eine unbestimmte Menge getrocknetes Chlorsilber behandelte man, wie beim Bromsilber sub II. angeführt ist. 21,063 Grm. der ammoniakalischen Lösung hinterliessen 0,3180 Grm. trockenes Chlorsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 15° C. lösen daher bei 80° C. nach:

I.	1,4736	Gewichtstheile Chlorsilber,
II.	1,5097	„ „
Im Mittel	1,4916	Gewichtstheile Chlorsilber,

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Chlorsilber braucht bei 80° C. 67,042 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte zur Lösung.

Weisses Chlorsilber nimmt übrigens beim starken Erhitzen in einem Porcellantiegel von der Gefässwand ausgehend eine purpurrothe und zuletzt schmutzig citrongelbe Farbe an, die es bis zum Schmelzen beibehält.

Ich habe gezeigt, dass sich Stärkezucker unter Temperatur-Erniedrigung im Wasser löse*) und will nun weiter den Beweis liefern, dass bei der Lösung der Mehrzahl von Zuckerarten im Wasser, eine gleiche Erscheinung eintrete.

Rohrzucker. 0,560 Kilogrm. gepulverter feinster Raffinade-Zucker wurde nebst 1,12 Kilogrm. destillirtem Wasser durch 17 Stunden an einem Orte aufbewahrt, wo möglichst geringer Temperaturwechsel stattfand. Das Wasser war in einem dünnen Becherglase, das auf einem Strohkranz stand und dessen Temperatur ergab sich vor dem Einbringen des Zuckers zu 16,62° C. Nach dem Einschütten des Rohrzuckers und Beförderung von dessen Lösung durch Umrühren mit dem Thermometer, sank die Temperatur bis auf 15,5° herab. Es fand somit beim Lösen des Rohrzuckers zu einer 50 proc. Flüssigkeit eine Temperatur-Erniedrigung von 1,12° Statt.

Milchzucker. 175,2 Grm. vollkommen reiner Milchzucker wurden unter denselben Vorsichten wie der Rohrzucker mit 1,051 Kilogrm. destillirten Wassers zusammengebracht. Die Temperatur des Zuckers und Wassers vor der Lösung war 16,5° C. Beim Lösen fiel hingegen die Temperatur bis auf 15,62 herab. Eine kleine Menge Zucker blieb aber selbst nach Ueberschreitung des Temperatur-Minimums ungelöst. Beim Bilden einer gesättigten Milchzuckerlösung aus 16,5° warmen Materialien zeigt sich eine Temperatur-Erniedrigung von 0,88° C.

---

*) Sitzungsbr. der mathem.-naturw. Classe der kaiserl Akad. d. Wissensch. VI. Bd. p. 595.

Mannit. Zur Lösung von 87,60 Grm. vollkommen reinen Mannits dienten unter gleichen Umständen wie früher 348 Grm. destillirtes Wasser. Die Temperatur sank von $+16{,}5^0$ C. auf $13{,}50^0$ herab, somit trat eine Temperatur-Erniedrigung von 3^0 ein.

Leimzucker. Des geringen zur Verfügung stehenden Materiales wegen konnte keine genügend sichere Messung vorgenommen werden, unzweifelhaft löst sich aber der Leimzucker im Wasser ebenfalls unter Erkältung.

Diese Beobachtungen berechtigen zu dem Schlusse, dass sich höchst wahrscheinlich alle Zuckerarten im Wasser unter Erkältung lösen. Unter den untersuchten Zuckerarten zeigt sich aber entschieden die grösste Temperatur-Erniedrigung beim Lösen des Mannits.

Temperatur-Erniedrigungen beim Lösen einiger chemischen Verbindungen im Wasser.

Die folgenden Bestimmungen sind in gleicher Weise wie jene der Zuckerarten ausgeführt.

Bromnatrium. Werden 20 Grm. Bromnatrium in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, so sinkt die Temperatur von $+21{,}25^0$ C. auf $+8{,}38$ herab. Die Temperatur-Erniedrigung ist also gleich $12{,}87^0$ C.

Bernsteinsaures Natron. 2 Grm. bernsteinsaures Natron lösen sich in 2,209 Grm. Wasser von $16{,}5^0$ unter sehr starker Temperatur-Erniedrigung.

Essigsaures Natron. 140,16 Grm. essigsaures Natron in 140,16 Grm. Wasser gelöst, das die Temperatur von 15^0 besitzt, erniedriget die Temperatur bis auf 0, also um volle 15^0 C.

Chlorbaryum. 140 Grm. reines Chlorbaryum wurden in 360 Grm. destillirtem Wasser von $13{,}6^0$ gelöst. Die Temperatur sank bis zu $5{,}85^0$ herab, woraus sich die Erniedrigung der Temperatur zu 7,75 C. ergibt.

IV. Bemerkungen über das kohlensaure Kali.

Bérard hat zuerst eine Verbindung des kohlensauren Kali mit Wasser genauer untersucht,*) zu Folge dessen man allgemein derselben die Formel $KO, CO_2, 2HO$ gibt, während Bérard die proc. Zusammensetzungen aus drei Analysen zu:

	Kohlens. Kali	Wasser
I.	91,020	8,980
II.	90,980	9,020
III.	90,860	9,140

ableitet, welche keineswegs einem Salze $KO, CO_2 2HO$, sondern vielmehr KO, CO_2, HO entsprechen würden. Bérard folgert aber obige Zahlen aus den Versuchen:

I. 20 Grm. kohlensaures Kali liefern 14,705 Grm. Chlorkalium.

II. 20 Grm. kohlensaures Kali geben 3,982 Grm. Kohlensäure und

III. 20 Grm. kohlensaures Kali bilden 17,050 Grm. schwefelsaures Kali.

Versucht man nun aus diesen Angaben die proc. Zusammensetzung des untersuchten Salzes neu zu rechnen, so resultirt:

	I.	II.	II.	Mittel.
Kohlensaures Kali	69,515	68,111	67,653	68,426
Wasser	30,485	31,889	32,347	31,574

woraus sich weder die Formel $KO, CO_2, 2HO$ noch KO, CO_2, HO, sondern ziemlich genau $2(KO, CO_2), 7HO$ oder näherungsweise $KO, CO_2, 4HO$ ergibt.

Hiemit ist wohl der beste Beweis hergestellt, das Bérard weder das Salz $KO, CO_2, 2HO$ noch KO, CO_2, HO untersuchte. Wenn nun später Wackenroder**) und Phillips***) das Salz Bérard's wieder erhalten haben wollen, so bleibt diess insoferne zweifelhaft, als keine Analyse der nach Phillips tafelförmigen Krystalle vorliegt.

*) *Annales de Chimie, tome 71, p. 41.*

**) Kastner's Archiv f. d. gesammte Naturlehre, XI. Bd. p. 221.

***) *Philosophical Magazine and Annals of Philosophy, 1827, No. 6, Juni, p. 470.*

Entschieden gibt aber Giese an*) ein Salz von der Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	80	Gewichtstheile,
Wasser	20	„
Summe	100	„

gefunden zu haben, welcher in der That nahezu die Formel $KO, CO_2, 2HO$ entspricht, da nach selber das Salz in 100 Gewichtstheilen 79,358 Gewichtstheile kohlensaures Kali und 20,642 Gewichtstheile Wasser enthalten müsste. Bis zur neuesten Zeit wurden jedoch meines Wissens keine Beobachtungen über andere Verbindungen des kohlensauren Kali mit dem Wasser als jene Giese's und vermeintlich auch Bérard's gemacht.

Anfangs Mai des Jahres 1848 fand ich aus einer gesättigten wässerigen Pottaschenlösung, welche in einer verstopften Flasche über ein Jahr aufbewahrt wurde, grosse, aus zugespitzten sechsseitigen Säulen bestehende Krystalle abgesetzt, die an der Luft rasch Wasser anzogen und zerflossen. Die Lösung der Krystalle in Wasser geschah unter Erwärmung und bis 100° C. erhitzt zeigten sie nur Spuren von Verwitterung. Die qualitative Analyse lieferte als Bestandtheile Kaliumoxyd, Kohlensäure und Wasser nebst Spuren von Chlor und Schwefelsänre.

Bei der quantitativen Analyse verloren nach längerem Erhitzen bis 100° C. 1,544 Grm. des Salzes 0,080 Grm. Wasser, entsprechend 5,180 Gewichtsprocenten. Weitere Versuche zeigten jedoch, dass das so getrocknete Salz noch beträchtlich viel Wasser enthalte, welches erst bei höherer Temperatur wegtreibbar ist und somit nicht als hygroskopisches, sondern als Krystallwasser vorkömmt. Es wurden nun zur Bestimmung des Gesammt-Wassergehaltes:

I. 1,6555 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes bis zum Glühen erhitzt und ein Gewichtsverlust von 0,262 Grm. erhalten, welcher 15,083 Procenten Wasser entspricht.

*) Scherer: Allgemeine nordische Annalen der Chemie etc. 4. Bd. p. 290.

II. Auf ähnliche Weise wie bei der organischen Analyse das vom Versuch I fortgehende Wasser mittelst Chlorcalcium aufgenommen und dessen Gewichtszunahme zu 0,2470 Grm. gleich 14,920 Procenten Wasser gefunden.

III. Auf gleiche Weise wie bei II lieferten 2,3165 Grm. des Salzes 0,3705 Grm. Wasser, daher 15,994 p.C.

Für die Bestimmung des kohlensauren Kali hat man hingegen nach I aus 1,6555 Grm. Salz 1,3935 Grm. kohlensaures Kali oder 84,174 p.C.

II. 1,464 Grm. bei 100° getrocknetes Salz wurden unter den nöthigen Vorsichten mittelst Salpetersäure in salpetersaures Kali umgesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Man erhielt 1,871 Grm. salpetersaures Kali, entsprechend 82,861 p.C. kohlensaures Kali im ursprünglichen Salze.

Somit wäre die Zusammensetzung des blos über Schwefelsäure getrockneten Salzes im Mittel:

Kohlensaures Kali	83,517	Gewichtstheile,
Wasser	15,994	„
Chlor, Schwefelsäure, Verlust	0,489	„
Summe	100,000	„

Dieser Zusammensetzung entspricht zunächst die Formel:

$$2(KO, CO_2), 3HO$$

welche in 100 Gewichtstheilen fordert:

Kohlensaures Kali	= 83,676	Gewichtstheile,
Wasser	= 16,324	„

Berücksichtigt man hingegen blos das über 100° C. wegtreibbare Wasser, so würden 100 Gewichtstheile des Salzes nur 10,814 Gewichtstheile Wasser enthalten, was fast genau der Formel KO, CO_2, HO entspricht.

Im Januar laufenden Jahres verkaufte mir ein Wiener Droguist angeblich reines kohlensaures Kali in grösserer Menge, das durch seinen Wassergehalt auffiel und eine weitere Untersuchung veranlasste. Das Salz erscheint dem freien Auge als körniges Pulver, dessen einzelne

Körnchen im Durchschnitte die Grösse des Mohnsamens und ein milchich weisses Ansehen haben, während es unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchscheinenden bis durchsichtigen stark abgerundeten kurzen sechsseitigen und zugespitzten Säulen besteht. Die einzelnen Krystallfragmente erhellen das dunkle Gesichtsfeld des Polarisations-Mikroskopes zum Theile farbig. Das Salz zerfliesst übrigens an der Luft äusserst rasch. Zwei sorgfältige Wasser- und Kohlensäure-Bestimmungen nach Will und Fresenius ergaben die Zusammensetzung dieses kohlensauren Kali zu:

	I.	II.	Mittel.
Kohlensaures Kali	82,56	83,17	82,865
Wasser	16,00	15,13	15,565
Fremde Salze etc.	1,44	1,70	1,570

Es kann somit kein Zweifel obwalten, das käufliche Salz sei genau mit dem bereits im Jahre 1848 untersuchten identisch. Weitere Erkundigungen über die Darstellungsweise erwiesen auch, dass es beim sehr langsamen Abdampfen einer aus Weinsteinkohle bereiteten wässerigen Pottaschenlösung im Grossen und Ziehen der sich abscheidenden festen Theile aus der Mutterlauge etc. erhalten wurde. Auch dieses Salz zeigte bei fortgesetzten Versuchen eine bestimmte, jedoch nur theilweise Wasserabgabe bei 100° C., welche in drei Versuchen sich, wie folgt, herausstellte.

I. 2,335 Grm. kohlensaures Kali bei 100° so lange erhitzt als noch eine Gewichtsabgabe zu bemerken war, gaben 0,1314 Grm. Wasser ab.

II. 2,000 Grm. des Salzes lieferten einen Gewichtsverlust von 0,126 Grm. Wasser.

III. 1,500 Grm. verloren 0,0725 Grm. Wasser.

Daher folgt die Wasserabgabe in Gewichtsprocenten nach

I.	II.	III.	Mittel.
5,624	6,300	4,833	5,586

Zieht man aber dieses bei 100° fortgehende Wasser von dem mittleren Gesammt-Wassergehalte ab, so bleiben

auf 82,865 Gewichtstheile kohlensaures Kali
übrig 9,979 „ Wasser,

also kommen auf 1,197 Aequivalente kohlensaures Kali 1,108 Aequivalente Wasser, was fast genau der Formel:

$$KO, CO_2, HO$$

entspricht. Setzt man jedoch das Erhitzen mehrere Stunden zwischen 130°—135° C. fort, so gelingt es unter Verlust der Krystall-Structur sämmtliches Wasser vom kohlensauren Kali wegzutreiben.

Das Vorhergehende dürfte somit den Beweis vom Vorhandensein eines kohlensauren Kali entsprechend der Formel: KO, CO_2, HO liefern, in welchem Salze das Wasser Krystallwasser ist und erst zwischen 130°—135° C. langsam fortgetrieben werden kann. Dieses Salz besitzt aber die Eigenschaft an der Luft rasch ungefähr 4,5 p.C. Wasser anzuziehen, wornach es fast 16 p.C. Wasser enthält und zunächst der Formel $2(KO, CO_2), 3HO$ entspräche, welche Verbindung jedoch bei einer sehr geringen weiteren Wasseraufnahme zu einer ölartigen Flüssigkeit zerfliesst

V. Zur Kenntniss der Dosirung des sogenannten weissen Schiesspulvers.

Bei Bereitung des von Augendre erfundenen sogenannten weissen Schiesspulvers behufs Vorlesungs-Versuchen befolgte ich die Vorschrift, welche in Dingler's polytechnischem Journale und meines Wissens auch in den meisten deutschen Zeitschriften abgedruckt ist.*) Nach dieser Vorschrift wäre die Dosirung des neuen Schiesspulvers:

Kaliumeisencyanür	1	Gewichtstheil	oder	20	Gewichtstheile,
Rohrzucker	2	„	„	40	„
Chlorsaures Kali	2	„	„	40	„
Summe	5	„		100	„

*) Bd. CXV, p. 379, aus dem *Moniteur Industriel* 1850 No. 1426.

Alle Versuche nach dieser Dosirung ein gut abbrennendes Schiesspulver zu erhalten schlugen aber fehl, das Pulver explodirte langsam unter Hinterlassung einer Masse kohligen Rückstandes. Ebenso wenig gelang es, ein nur einigermassen wahrscheinliches Schema aufzustellen, nach welchem bei der angeführten Dosirung die Zerlegung beim Abbrennen des Pulvers erfolgen könnte. Da ich übereinstimmend in den mir gerade zu Gebote stehenden Zeitschriften dieselben Angaben fand, so glaubte ich obige Dosirung sei richtig abgedruckt und versuchte nun selbst ein besseres Schiesspulver mit den genannten Substanzen darzustellen.

Nach mehreren Versuchen blieb ich bei der Dosirung:

Kaliumeisencyanür	28	Gewichtstheile,
Rohrzucker	23	„
Chlorsaures Kali	49	„
Summe	100	„

stehen, welche ein sehr gut abbrennendes Schiesspulver lieferte und nahezu dem Verhältnisse:

$$K_2FeCy_3, 3HO + C_{12}H_{11}O_{11} + 3(KO, ClO_5)$$

entspricht, das in 100 Gewichtstheilen:

Kaliumeisencyanür	28,17	Gewichtstheile,
Rohrzucker	22,78	„
Chlorsaures Kali	49,05	„

fordert.

Ueber die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gebildeten Zerlegungsproducte lässt sich ohne vorausgegangene weitläufige Analysen wohl schwer etwas Bestimmtes sagen, um so weniger als das Abbrennen im Freien oder im geschlossenen Raume, sowie rasch oder absichtlich verlangsamt, gewiss von Belang und selbst von Einfluss auf die Art der Zerlegungsproducte sein kann. Nimmt man jedoch als hiebei mögliche Zerlegungsproducte des Kaliumeisencyanürs: Stickstoff, Cyankalium und ein Kohleneisen von der Zuzammensetzung FeC_2 an, welches sich in der That beim Glühen dieser Verbindung bei Luftausschluss bilden soll, so könnte die Zerlegung nach dem Schema:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KCy \\ + 3KCl \\ + FeC_2 \\ + N \\ + 6CO \\ + 6CO_2 \\ + 14HO \end{array}\right. \quad \text{(I.)}$$

vor sich gehen, wornach je **100** Gewichtstheile Schiesspulver:

	52,56	Gewichtstheile	nicht flüchtige Körper und
	47,44	„	gasförmige Körper
zusammen	100,00	„	lieferten.

Eine zweite Zerlegungsweise wäre:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3KCl \\ + 2(KO, CO_2) \\ + FeCy \\ + 2N \\ + 12CO \\ + 14HO \end{array}\right. \quad \text{(II.)}$$

100 Gewichtstheile des Pulvers geben dann bei der Zerlegung

55,50 Gewichtstheile fester Körper und
44,50 „ gasförmiger Körper.

Endlich liessen drittens:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KCy \\ + 3KCl \\ + FeCy \\ + 6CO \\ + 6CO_2 \\ + 14HO \end{array}\right. \quad \text{(III.)}$$

ableiten, wobei aus je **100** Gewichtstheilen Schiesspulver beim Abbrennen

54,32 Gewichtstheile fester Körper und
45,68 „ gasförmiger Körper

entstünden.

Bei längerem Glühen des gelben Blutlaugensalzes an der Luft bildet sich freilich auch cyansaures Kali und Eisenoxyd, sowie nach Beimischung von Braunstein, Salpeter oder anderen Oxydationsmitteln im Ueberschusse diese

Oxydation rasch und vollständig geschehen soll. Wollte man aber die Entstehung dieser Zerlegungsproducte beim Abbrennen des weissen Schiesspulvers nach Aequivalenten ableiten, so müsste das chlorsaure Kali im Ueberschusse vorhanden sein, welcher Bedingung mindestens das Dosirungsverhältniss:

$$2(K_2FeCy_3, 3HO) + 2(C_{12}H_{11}O_{11}) + 8(KO, ClO_5)$$

entspricht, das die Zerlegungsproducte

$$\begin{array}{ll} 4(KO, CyO) & + 2N \\ + 8KCl & + 19CO \\ + Fe_2O_3 & + \ 9CO_2 \\ & + 28HO \end{array}$$

liefern könnte.

Wie zu ersehen, würde die Zerlegung nach dem Schema I gedacht, die Vortheilhafteste sein, da hiebei am meisten gasförmige und am wenigsten feste Körper entstehen, welche die benutzten Feuerwaffen verunreinigen. Auch kommt mir nach einer freilich vorläufig nur oberflächlichen Untersuchung der Verbrennungs-Rückstände, diese Zerlegungsart als am wahrscheinlichsten vor.

100 Gewichtstheile des Pulvers geben aber nach dem Schema I

Stickstoff	1,865	Gewichtstheile,
Kohlenoxyd	11,192	„
Kohlensäure	17,587	„
Wasser	16,788	„
Summe	47,442	„

Ferner:

Cyankalium	17,385	Gewichtstheile,
Chlorkalium	29,840	„
Kohleneisen	5,333	„
Summe	52,558	„

Auf Volumina bezogen lieferten hingegen 100 Gewichtstheile bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, mit Benutzung von Regnault's Ausdehnungscoëfficienten, und nach Reduction des beim Abbrennen entstehenden Wasserdampfes auf 0° C. unter der Voraussetzung, dass nach der Angabe Regnault's: 1 Volum Wasser bei 0° C. 1700 Volumina Dampf bei 100° C. bildet:

Stickstoff	1927,0	C.C.
Kohlenoxyd	8942,9	„
Kohlensäure	8942,9	„
Wasserdampf	20867,6	„
Zusammen	40680,4	„

Unter diesen Zerlegungsproducten muss das Wasser als bereits fertig vorhanden in den Bestandtheilen des Schiesspulvers angenommen werden, was auch von dem im Cyankalium gebundenen Cyan gilt.

Indem man berücksichtiget, dass 100 Gewichtstheile der Masse enthalten:

1,865 Gewichtstheile frei werdenden Stickstoff,

4,797 „ zu Kohlenoxyd verbrennenden Kohlenstoff und

4,797 Gewichtstheile sich zu Kohlensäure umsetzenden Kohlenstoff, lassen sich näherungsweise die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gelieferten Wärmeeinheiten bestimmen, denn legt man Favre und Silbermann's Verbrennungswärme des Kohlenstoffes zu Grunde,*) so wird die beim Abbrennen gelieferte Wärmemenge W, in Wärmeeinheiten ausgedrückt:

$$W = \frac{4{,}797 \times 2474 + 4{,}797 \times 8080}{100}$$

also gleich 506,3 Wärmeeinheiten.

Um ferner die Verbrennungstemperatur beim freien Abbrennen des weissen Schiesspulvers kennen zu lernen, ist es unumgänglich nothwendig die specifische Wärme der Summe der Verbrennungsproducte unter constantem Druck zu kennen, wozu die allgemeine Gleichung:

$$\Sigma S = \frac{ps + p's' + p''s'' + \ldots\ldots}{G}$$

führt, in welcher ΣS die gesuchte spec. Wärme, G die Summe der vorhandenen Gemengtheile, p, p' p'' . . . und s, s', s'' . . . deren spec, Wärme bedeuten. Benutzt man zu diesem Behufe nach Regnault für:

*) *Comptes rendus, tome 20, p. 1565 et tome 21, p. 944.*

Stickstoff	die spec. Wärme = 0,2440
Kohlenoxyd	„ „ „ = 0,2479
Kohlensäure	„ „ „ = 0,2164
Wasserdampf	„ „ „ = 0,4750
ferner für Chlorkalium	„ „ „ = 0,1730

und leitet man endlich aus Regnault's Vergleich der spec. Wärme des Kaliums und des Bleies*) die spec. Wärme des Kaliums (unter Annahme des Aequivalentes $K = 39{,}11$) zu 0,3326 ab, so folgen aus der von Woestyn aufgestellten Relation**)

$$S = \frac{a n s + a' n' s' + a'' n'' s'' + \ldots\ldots}{A}$$

in welcher A das Aequivalent der gegebenen chemischen Verbindung, a, a', a'' . . . die Aequivalente der Bestandtheile, n, n', n'' . . . deren vorhandene Vielfachen ausdrücken und endlich s, s', s'' die denselben entsprechenden spec. Wärmen (für $C = 0{,}2415$ als spec. Wärme und Eisen $= 0{,}1098$ genommen),

für Cyankalium die spec. Wärme = 0,3107 und
Kohleneisen die spec. Wärme = 0,1493.

Es wird hiernach die spec. Wärme der Summe der Verbrennungsproducte = 0,2636 und die Verbrennungs-Temperatur:

$$\frac{W}{\Sigma S} = \frac{506{,}3}{0{,}2636} = 1920{,}7^0 \text{ C}$$

Das am häufigsten benutzte Dosirungs-Verhältniss des gewöhnlichen schwarzen Schiesspulvers ist aber.

$$KO, NO_5 + S + C_3$$

und unlängst haben erst Bunsen und Schischkoff gezeigt,***) dass die bisher angenommene Zersetzung dieses Pulvers gänzlich unrichtig sei. Nach diesen beträgt aber der feste Rückstand vom Abbrennen des gewöhnlichen Schiesspulvers 68,06 p.C., die gasförmigen Bestandtheile

---

*) *Comptes reudus, tome 28, p. 325.*
**) *Annales de Chimie et de Physique, Série III, tome 23, p. 295.*
***) Dies. Journ. LXXV, 224.

nur 31,38 p.C. und dem Volumen nach bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 19310 C.C.

Nimmt man nun die Zusammensetzung des gebräuchlichsten schwarzen Schiesspulvers im Durchschnitte gleich der von Bunsen und Schischkoff in ihrem untersuchten Pulver gefundenen an, so resultirt in 100 Gewichtstheilen schwarzen Schiesspulvers:

Kohlenstoff	7,69	p.C.
Wasserstoff	0,41	„
Sauerstoff	36,99	„

Lässt man ferner mit Bunsen und Schischkoff die beim freien Abbrennen gelieferte Heizkraft zu 619,5 Wärmeeinheiten gelten, so ergiebt sich, dass das weisse Schiesspulver im Verhältnisse 0,8081 : 1 weniger Wärme als das gewöhnliche Schiesspulver entwickle. Das schwarze Pulver gab aber beim freien Abbrennen eine Verbrennungs-Temperatur von 2993° C., es verhalten sich daher auf die Temperatur 0° und den Barometerstand von 760 Mm. bezogen,

	für das schwarze Pulver:		für das weisse Pulver:
	die gelieferten Gasmengen		
wie:	1	:	2,107
	die Flammen-Temperatur		
wie:	1	:	0,641
	die Rückstände hingegen		
wie:	1	:	0,77

Bei den genannten Verbrennungs-Temperaturen gäbe aber für 760 Mm. Barometerstand das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver nahezu 231411 C.C. Gase, das weisse Pulver aber 300798 C.C., und somit stünden die gelieferten Gasmengen im Verhältnisse wie:

1 : 1,300

Beim Abbrennen im geschlossenen Raume, also bei constantem Volumen und variablem Druck wird jedoch die Verbrennungs-Temperatur und somit auch die Anzahl der gebildeten C.C. Gase auf den Normal-Barometerstand reducirt, geändert, da sich hiebei die spec. Wärmen der Gase

beträchtlich ändern. Nimmt man nämlich mit Bunsen*) für diese Umstände die spec. Wärme des Stickstoffes zu 0,1717, der Kohlensäure zu 0,1702, des Kohlenoxydes zu 0,1753, des Wasserdampfes zu 0,1668 an, so folgt wie oben abgeleitet, die spec. Wärme der Summe der Verbrennungsproducte für's weisse Schiesspulver zu 0,1944, und die Verbrennungs-Temperatur $\frac{W}{\Sigma S} = \frac{506,3}{0,1944} = 2604,5^0$ C.; sowie die Menge der gelieferten Gase gleich 431162 C.C. Das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver gab aber für die Abbrennung im geschlossenen Raume die Flammen-Temperatur zu 3340° C., somit hiebei nahezu 258240 C.C. Gase.

Es resultiren also für's Abbrennen im geschlossenen Raume die Verhältnisse:

	schwarzes Pulver	zu	weissem Pulver
	für die Flammen-Temperaturen		
wie:	1	:	0,779
	für die Gasmengen		
wie:	1	:	1,669

Da nun die Wirksamkeit eines Schiesspulvers grossentheils von der Menge der beim Abbrennen gebildeten Gase abhängt, so dürfte in dieser Beziehung, gleiche Gewichtsmengen und Abbrennen im geschlossenen Raume vorausgesetzt, das neu dosirte weisse Schiesspulver die 1,67fache Wirkung des schwarzen Pulvers haben. Berücksichtiget man hingegen die Volumina der abbrennenden Schiesspulver, so stellt sich die Leistungsfähigkeit anders heraus. Bei der vorgenommenen für Schiesspulver üblichen, sogenannten trockenen Dichtenbestimmung zeigte sich nämlich, dass ein Gefäss, welches 102,542 Grm. weisses Schiesspulver fasste, 132,355 Grm. von gewöhnlichem Scheibenpulver aufnahm. Somit wäre die relative Dichte des neuen Pulvers dem schwarzen gegenüber gleich 0,774 und die Leistungsfähigkeit auf gleiche Volumina bezogen nur mehr 1,292.

---

*) Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, p. 255.

Um den gleichen Effect für Projectile, Sprengungen etc. zu erzielen, sind also dem Gewichte nach statt **100** Th. schwarzem Pulver nur **60** Th. weisses Pulver der Dosirung I zu nehmen, welche nicht mehr als 31,53 Gewichtstheile Rückstand lassen, während letzterer beim schwarzen Pulver nach Bunsen und Schischkoff 68 Gewichtstheile ausmacht. **100** Volumina des alten Schiesspulvers brauchen aber zum Ersatz 77,4 Volumina des weissen Pulvers. Wie zu ersehen, liegt ein Hauptvortheil des weissen Schiesspulvers nicht nur in der erhöhten Wirksamkeit, sondern auch insbesondere für den Gebrauch in Schiesswaffen aller Art und zu Sprengungen in geschlossenen Räumen wie Bergwerken etc. in der weit niederen Flammen-Temperatur, so dass eine grössere Anzahl von Schüssen als bisher, unmittelbar auf einander folgen kann, ohne dass sich die Geschützwände oder die stagnirende Luft in den Stollen, Tunnels etc. zu sehr erhitzen.

Mögen diese, wie mehrmals bemerkt, nur annäherungsweise richtigen Daten dazu beitragen, die allgemeine Aufmerksamkeit dem neuen weissen Schiesspulver zuzulenken, welches wenigstens als Sprengpulver das alte Pulver an Kraft übertrifft und in dieser Beziehung der Wirksamkeit der Schiessbaumwolle nahe steht, vor dieser aber, was Leichtigkeit und Billigkeit der Darstellung, sowie Unveränderlichkeit beim Aufbewahren anbelangt, den Vorzug verdient.

Für den weiteren Vergleich des schwarzen und neuen weissen Schiesspulvers mag noch folgendes bemerkt sein. Da das neue Pulver chlorsaures Kali enthält, welches bekanntlich beim Gebrauche aller bisherigen Schiesspulver-Surrogate, deren Bestandtheil es bildet, die Feuerwaffen zu Folge seiner Zerlegungsproducte in hoher Temperatur angreift und selbst das Rosten eiserner Läufe durch theilweise Zersetzung beim Anziehen hygroskopischen Wassers bewirken kann, so liegt die Befürchtung nahe, dass diess auch von unserem Pulver gelte. Träte dieser Uebelstand thatsächlich ein, so würde das weisse Pulver nur als Sprengpulver dienen können, als solches aber ausgezeichnete Erfolge bedingen. Wenn aber beim Abbrennen des

neuen weissen Pulvers sich thatsächlich nur die Zerlegungsproducte des Schema I bildeten, so ist nicht einzusehen, warum dasselbe schädlicher auf die Feuerwaffen als das alte schwarze Pulver wirken sollte. Im Gegentheile, der bei gleicher Wirksamkeit viel geringere feste Rückstand im Rohr, müsste eher eine Schonung der Feuerwaffe zur Folge haben. Ob dem wirklich so sei, liesse sich am einfachsten durch mit einer bestimmten Feuerwaffe vorgenommene und längere Zeit fortgesetzte Schiessversuche entscheiden, zu welchen Versuchen mir aber leider jede Gelegenheit mangelt. Da ferner das neue Pulver weniger hygroskopisch ist als das alte, so kann ein eigentliches Feuchtwerden desselben nicht leicht eintreten und somit wäre die Zerstörung von längere Zeit im geladenen Zustande verbleibenden Feuerwaffen auch nicht zu besorgen. Weitere grosse Vortheile bietet aber das weisse Pulver gegenüber dem schwarzen durch die so schwere Explosionsfähigkeit bei Druck und Schlag. Nur der heftigste Schlag von Eisen auf Eisen bewirkt Explosion, dagegen kann es durch Reibung von Holz auf Metall, zwischen Steinen, Thonmassen etc. nicht dazu gebracht werden. Wohl aber hat man sich vor Reiben des Pulvers mit Kohle oder Schwefel und selbst vor dem zufälligen Vermengen damit zu hüten, welches sehr leicht die Explosion bedingt. Ebenso gehört die leichte Entzündbarkeit durch Funken, namentlich der elektrischen Funken, durch glimmende und mit Flamme brennende Körper und das natürlich unmögliche Abschwärzen, endlich die Verwendbarkeit im ungekörnten Zustande als Schiess- oder Sprengpulver, zu den Vortheilen. Die Bereitungsweise des neuen Pulvers ist gegenüber jener des schwarzen Pulvers eben in Folge der leichten Beischaffung der Rohmaterialien, der leichten Vermischung halber und des Fortfallens des Verdichtens, Körnens, Glänzens etc. ausserordentlich erleichtert und verkürzt. Es lassen sich sogar bei gegebenen Rohmaterialien in wenig Stunden grosse Mengen des neuen Pulvers ohne Benutzung weiterer Geräthe als etwa einer Stampfe und eines Mischfasses bereiten. Dass endlich das neue Pulver trotz des höheren An-

schaffpreises der benutzten Rohmaterialien bei gleichem Gewichte dennoch billiger als das alte Schiesspulver zu stehen komme, bedarf keines weiteren Beweises und noch augenfälliger günstig stellt sich der Kostenpunkt bei Berücksichtigung der erhöhten Leistungsfähigkeit heraus.

Nachdem das genannte Dosirungsverhältniss I schon im Jahre 1856 ermittelt war, kam mir der Bericht Augendre's über sein weisses Schiesspulver an die Pariser Akademie der Wissenschaften zur Hand,*) nach welchem er selbst ein anderes Dosirungs-Verhältniss als das in den meisten deutschen Zeitschriften angegebene verwendet. Augendre nimmt nämlich hiernach:

Kaliumeisencyanür	1	Gewichtstheil,
Rohrzucker	1	„
Chlorsaures Kali	2	„

was für 100 Gewichtstheile die Dosirung:

Kaliumeisencyanür	25	Gewichtstheile	oder	1,000	Aeq.
Rohrzucker	25	„	„	1,235	„
Chlorsaures Kali	50	„	„	3,446	„

gibt. Wie zu ersehen nähert sich dieses Verhältniss sehr dem von mir gewählten. Nach dem gegebenen Zerlegungsschema I glaube ich aber die von mir gefundene Dosirung als die richtigere und vortheilhaftere ansehen zu dürfen.

XX.

Beiträge zur Kenntniss des Kreatinins.

Von

Dr. M. Loebe.

Das Kreatinin wurde zuerst 1844 von Pettenkofer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 97) aus dem Harn dargestellt. Er erhielt aus frischem Menschenharn, wenn derselbe abgedampft, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen wurde, auf Zusatz von

*) *Comptes rendus, tome 30, p. 179.*

concentrirter Chlorzinklösung eine krystallinische Verbindung von Chlorzink mit einem stickstoffhaltigen Körper, welcher nach Behandlung mit Baryt und Bleioxydhydrat in farblosen glänzenden Krystallen gewonnen wurde.

Fast gleichzeitig beschrieb Heintz (Pogg. Ann. LXII, 602) eine durch Chlorzink aus dem Harn abgeschiedene Säure, gab aber später (Pogg. Ann. LXX, 466) an, dass das von ihm erhaltene Zinksalz mit der von Pettenkofer entdeckten Chlorzinkverbindung identisch sei.

Im Jahre 1847 veröffentlichte Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXII, 257—369 u. dies. Journ. XLIII, 281) seine classische Arbeit über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches. Er nahm Gelegenheit, das bereits von Chevreul im Jahre 1835 im Fleischsafte entdeckte Kreatin genauer zu untersuchen, und zeigte, dass dasselbe bei der Einwirkung von trocknem Salzsäuregas in die salzsaure Verbindung eines anderen stickstoffhaltigen Körpers übergehe, der sich von dem Kreatin nur durch ein Minus von 2 Aeq. Wasser unterscheide, und den er Kreatinin nannte.

Die Aehnlichkeit des Kreatinins in seiner Zusammensetzung mit dem von Pettenkofer entdeckten krystallinischen Körper veranlasste Liebig, jene Chlorzinkverbindung aus dem Harn darzustellen, und es ergab sich, dass durch die Zersetzung derselben ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin erhalten werde.

Nach Liebig ist das Kreatinin im Harn an eine stickstoffhaltige jedoch nicht näher untersuchte Säure gebunden.

Die Darstellung des Kreatinins geschieht am leichtesten aus Harn; grosse Mengen erhielt ich aus dem Harn eines Hundes, der zum Zweck anderweitiger Untersuchungen täglich viel Fleisch zu fressen bekam. Dieser Harn war so concentrirt, dass auf Zusatz von Salpetersäure sogleich ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff entstand.

Nach der von Liebig angegebenen Methode der Darstellung des Kreatinins aus Harn wird derselbe mit

Kalkwasser und Chlorcalcium versetzt, filtrirt, eingedampft und nach der Entfernung der beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle die Mutterlauge mit $\frac{1}{24}$ ihres Volumens concentrirter Chlorzinklösung versetzt. Nach einigen Tagen hat sich das Kreatininchlorzink in rundlichen Körnern abgesetzt, dieselben werden in kochendem Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit mit Bleioxydhydrat gekocht, filtrirt, durch Thierkohle von Blei und Farbstoff befreit und zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand wird das Kreatinin durch Alkohol von Kreatin getrennt.

Bei der Gewinnung von Kreatinin aus jenem Hundeharn schlug ich im Wesentlichen denselben Gang ein, dampfte aber den durch Kalk und Chlorcalcium von den phosphorsauren Erden getrennten Harn ein und zog mit warmen Alkohol aus. Aus der bei gelinder Wärme concentrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten viel Harnstoff, die Mutterlauge wurde mit Chlorzink gefällt. Bei der Verarbeitung von Hundeharn ist auf die Gegenwart der Kynurensäure zu achten; das Kalksalz dieser Säure geht nämlich in das alkoholische Extract mit über und es scheidet sich die Kynurensäure bei Zusatz von Chlorzink sogleich in Krystallen aus. Man muss daher vor der Fällung des Kreatinins die Kynurensäure durch Salzsäure vorsichtig (weil die Kynurensäure in einem Ueberschuss von Salzsäure löslich ist) abscheiden und die Flüssigkeit durch Aetzkalk wieder neutralisiren.

Wird Menschenharn zur Darstellung von Kreatinin verwendet, so ist die Entfernung des Harnstoffs nicht nöthig, doch ist es auch hier zweckmässig, einen alkoholischen Auszug des eingedampften Harns zu bereiten, weil aus diesem sich das Kreatininchlorzink leichter ausscheidet als aus wässriger Lösung.

Liebig giebt bereits an, dass zur Fällung von Kreatinin nur wenig Chlorzinklösung anzuwenden sei, weil, selbst wenn dasselbe möglichst neutral ist, ein Ueberschuss das gebildete Kreatininchlorzink auflöst, aber selbst bei vorsichtiger Anwendung des Chlorzinks erhält man nicht alles Kreatinin in dem Niederschlag, ein Theil der Chlorzinkverbindung bleibt immer gelöst.

Vollständiger ist mir die Fällung mit einer alkoholischen Chlorzinklösung gelungen. Wenn man festes möglichst säurefreies Chlorzink mit dem gleichen Gewicht starken Alkohol übergiesst, öfters umschüttelt und einige Zeit stehen lässt, so erhält man eine Lösung, welche sich besonders gut zur Abscheidung des Kreatinins eignet; aber auch diese muss mit Vorsicht, und darf nicht in zu grossem Ueberschuss angewendet werden. Das Kreatininchlorzink scheidet sich dann in kurzer Zeit und bei einiger Vorsicht fast vollständig aus, und zwar bildet sich neben den für diese Verbindung so charakteristischen warzenförmigen Krystallgruppen, welche oft die Gefässwände mit einer festen Kruste überziehen, ein krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop sternförmig und büschelförmig gruppirte Nadeln zeigt. Besonders häufig finden sich in diesem Niederschlag die Krystalle mit besenförmig sich spaltenden Enden; oft haben sie das Aussehen eines Knochens und durchkreuzen sich zuweilen rechtwinklig oder schief. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn reines Kreatinin durch alkoholische Chlorzinklösung gefällt wird; sie sind schneeweiss, verwittern nicht, lösen sich in kochendem Wasser und scheiden sich beim Erkalten zum Theil wieder aus, in Alkohol sind sie sehr schwer löslich.

Ich habe die Löslichkeit des Kreatininchlorzinks in kochendem Wasser durch Versuche ermittelt und dazu einen kleinen Apparat angewendet, welcher erlaubt, eine heiss gesättigte Lösung kalt zu wägen, ohne dass durch die Verdunstung des Wassers während des Erkaltens ein Verlust entsteht.

Dieser Apparat, der auch zu Löslichkeitsbestimmungen anderer Körper bei höheren Temperaturen angewendet werden kann und sehr genaue Resultate liefert, besteht in Folgendem:

Ein Kochfläschchen ist mit einem Kork luftdicht verschlossen, welcher zwei Mal durchbohrt ist; die eine Durchbohrung ist zur Aufnahme eines kleinen Trichters bestimmt, dessen Rohr luftdicht in dieselbe passt; sie kann

auch durch einen kleinen Kork oder Glasstöpsel gut verschlossen werden. In die andere Durchbohrung mündet ein kleines Chlorcalciumrohr. Man wägt nun zuerst das Kochfläschchen allein; sein Gewicht sei a; dann den Kork mit dem Chlorcalciumrohr und dem kleinen Stöpsel; dieses Gewicht sei b. Sodann bringt man den vorher erwärmten Trichter in die für ihn bestimmte Oeffnung im Kork und filtrirt die durch längeres Kochen der Substanz mit Wasser erhaltene gesättigte Lösung in den Apparat. Darauf entfernt man den Trichter schnell, verschliesst die Oeffnung sogleich mit dem kleinen Stöpsel und lässt den Apparat erkalten. Aller Wasserdampf, der sich aus der Flüssigkeit entwickelt, condensirt sich an den Wandungen des Gefässes oder wird von dem Chlorcalcium absorbirt und also mit gewogen, wenn man nach dem Erkalten den Apparat auf die Wage bringt; sein Gewicht sei alsdann c, so hat man eine heiss gesättigte Lösung von Kreatininchlorzink in dem Apparat gehabt, deren Gewicht $c - (a + b)$ beträgt. Man entfernt nun den Kork, verdampft die Lösung im Kochfläschchen und wägt alsdann den trocknen Rückstand.

27,790 Grm. einer bei 100° gesättigten wässrigen Lösung von Kreatininchlorzink gab 0,980 Grm. trocknen Rückstand, also lösen 26,81 Wasser 0,98 Kreatininchlorzink oder 100 Theile Wasser lösen 3,65 Theile Kreatininchlorzink.

31,487 Grm. bei 100° gesättigter Lösung gab 1,0826 Grm. trocknen Rückstand, also lösen 30,4048 Wasser 1,0826 Kreatininchlorzink oder 100 Th. Wasser lösen 3,559 Th. Kreatininchlorzink. Im Mittel lösen also:

100 Th. Wasser 3,604 Th. Kreatininchlorzink oder

1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in 27,74 Th. Wasser bei 100°.

Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur wurde so ermittelt, dass eine heiss gesättigte Lösung von Kreatininchlorzink nach dem Erkalten filtrirt, gewogen und eingedampft wurde.

14,5327 Grm. bei 15° gesättigter wässriger Lösung gab 0,2757 Grm. trocknen Rückstand, also lösen

14,2570 Grm. Wasser 0,2757 Grm. Kreatininchlorzink oder

100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,94 Th. Kreatininchlorzink.

5,2306 bei derselben Temperatur gesättigte Lösung gab 0,0902 Grm. trocknen Rückstand, also lösen 5,1404 Wasser 0,0902 Kreatininchlorzink oder

100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,75 Th. Kreatininchlorzink. Im Mittel lösen also:

100 Th. Wasser bei 15° 1,84 Th. Kreatininchlorzink, oder

1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in 53,8 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

In Alkohol ist das Kreatininchlorzink, wie bereits erwähnt, sehr schwer löslich; 1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in etwa 520 Th. Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur, absoluter Alkohol löst fast nichts auf, in Aether ist es unlöslich.

Bei 100° verlieren die Krystalle kein Wasser, weiter erhitzt schmelzen sie und verkohlen, es entwickeln sich Dämpfe vom Geruch nach verbranntem Kreatinin und von alkalischer Reaction, während Salmiak sublimirt und eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Das aus dem Harnextract erhaltene Kreatininchlorzink kann nicht leicht durch Umkrystallisiren aus einer heissen wässrigen Lösung rein erhalten werden, am einfachsten gewinnt man es durch Fällen einer alkoholischen Kreatininlösung mit alkoholischer Chlorzinklösung in der Wärme, worauf sich beim Erkalten die Krystalle abscheiden. Sehr rein und schön ausgebildet erhielt ich Krystalle dieser Verbindung, indem ich eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Kreatinin mit der Chlorzinklösung vorsichtig fällte und den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure in der Wärme auflöste; nach dem Erkalten hatten sich die Krystalle in grossen sternförmig gruppirten vierseitigen Nadeln mit schiefer Endfläche abgeschieden.

Um hierbei einen Verlust an Substanz möglichst zu umgehen, verfährt man am besten so, dass man eine Por-

tion des Niederschlags in reiner Salzsäure unter Zusatz von Alkohol bei mässiger Wärme auflöst und dann von dem übrigen Niederschlag so viel dazu bringt, bis sich derselbe nicht mehr auflöst; nach dem Erkalten krystallisirt das Kreatininchlorzink in den erwähnten Nadeln aus.

Diese Krystalle sind wirklich Kreatininchlorzink, wie ich mich durch Versuche über ihre Löslichkeit, sowie durch einige Chlorbestimmungen überzeugt habe.

Aus den Analysen, welche ich zur Ermittelung der Zusammensetzung des Kreatininchlorzinks ausgeführt habe, ergiebt sich dieselbe zu:

$$C_8H_7N_3O_2 . ZnCl . HO =$$
$$C_8H_7N_3O_2 . ClH . ZnO.$$

Eine abgewogene Menge bei 100° getrockneter Substanz wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch kohlensaures Natron das Zink ausgefällt und als Zinkoxyd gewogen; aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat wurde das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Zu den Stickstoffbestimmungen wurde die bei 100° getrocknete Substanz mit Natronkalk verbrannt und das Ammoniak in einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, welche darauf mit einer titrirten Natronlösung zurücktitrirt wurde.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,038 Grm. Zinkoxyd = 0,0305 Grm. Zink 17,42 p.C. Zink.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,129 Grm. Chlorsilber = 0,0319 Grm. Chlor = 18,23 p.C. Chlor.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,065 Grm. Zinkoxyd = 0,0521 Grm. Zink = 17,09 p.C. Zink.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. Chlorsilber = 0,0564 Grm. Chlor = 18,49 p.C. Chlor.

0,132 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. Chlorsilber = 0,0247 Grm. Chlor = 18,71 p.C. Chlor.

0,105 Grm. Substanz gaben 0,028 Grm. Ammoniak = 0,023 Grm. Stickstoff = 21,90 p.C. Stickstoff.

0,097 Grm. Substanz gaben 0,0261 Grm. Ammoniak = 0,0214 Grm. Stickstoff = 22,06 p.C. Stickstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung des Kreatininchlorzinks (oder salzsauren Kreatininzinkoxyds) zu:

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_8 H_7 N_3 O_2	59,47	N_3 22,10	21,90	22,06	—
Zn	17,10		17,42	17,09	—
Cl	18,68		18,23	18,49	18,71
HO	4,73		—	—	—
	100,00				

Wenn es gilt, Kreatinin in grösseren Mengen herzustellen, so ist es am einfachsten, dasselbe aus Harn durch Fällen mit Chlorzink nach der vorhin beschriebenen Methode abzuscheiden. Morgenharn ist wegen seines Reichthums an Kreatinin vorzuziehen. Bei der Zersetzung des Kreatininchlorzinks ist die von Liebig angegebene sehr praktische und leicht auszuführende Methode anzuwenden. Doch ist hierbei besonders auf grosse Reinheit des Bleioxydhydrats zu achten, namentlich muss dasselbe vollständig frei von Kali sein.

Man erhält alsdann, wenn die Lösung des Kreatininchlorzinks mit Bleioxydhydrat gekocht, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen wird, das Kreatinin in den meist wetzsteinförmigen Krystallen, wie sie von Lehmann in seinem Handbuch der physiologischen Chemie p. 116 abgebildet sind. Eine alkalische Reaction des Kreatinins habe ich nicht wahrnehmen können, wenigstens glaube ich mich davon durch zahlreiche nach der Liebig'schen Vorschrift ausgeführte Versuche überzeugt zu haben.

Liebig bemerkte bereits, dass bei der Zersetzung von Kreatininchlorzink neben Kreatinin auch Kreatin erhalten werde; er hielt dasselbe anfänglich für eine zufällige Beimengung, aber Heintz (Pogg. Ann LXXIV, 125 und Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 361) hat sich überzeugt, dass es in der Chlorzinkverbindung nicht präformirt enthalten sei, sondern erst aus dem Kreatinin durch Wasseraufnahme entstehe und zwar, dass immer nur ein Theil des Kreatinins in Kreatin übergehe.

Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 354) fand bei Gelegenheit der Untersuchung von Hundeharn, dass der Kalk im Stande sei, das Kreatinin in Kreatin zu ver-

wandeln. Er behandelte schwefelsaures Kreatinin mit Kalkmilch, filtrirte und liess die Flüssigkeit mehrere Monate stehen; sie hatte keine Krystalle abgesetzt, gab aber nach dem Verdunsten Krystalle von Kreatin und enthielt kein Kreatinin mehr. Daher erklärt er es, warum man Kreatin im Harn findet; er konnte in der That dasselbe nicht nachweisen, wenn der Harn nicht vorher einige Zeit mit Kalk behandelt worden war.

[*Anmerkung.* Unter Leitung des Herrn Prof. Pettenkofer habe ich eine Beobachtung gemacht, welche keineswegs der Liebig'schen Erfahrung widerspricht, aber vielleicht etwas zur näheren Ermittelung dieses Gegenstandes beiträgt. Wenn man das alkoholische Extract von eingedampftem concentrirten Harn, welcher vorher durch Kalk von den phosphorsauren Erden befreit worden ist, einige Zeit stehen lässt, so scheiden sich kleine sehr glänzende Blättchen von Kreatin ab, welche zum Theil in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, zum Theil sich zu Boden setzen. Ich habe diese Beobachtung öfters am Hundeharn gemacht. Besonders leicht scheidet sich das Kreatin aus seinen Lösungen aus, wenn man einige Zeit Schwefelwasserstoff durchgeleitet hat. Kreatinin verhält sich ganz anders; leitet man nämlich durch eine alkoholische Lösung von Kreatinin Schwefelwasserstoff, so krystallisirt Schwefel aus der Lösung, das Kreatinin bleibt unverändert; giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und leitet wiederholt Schwefelwasserstoffgas durch, so scheiden sich von Neuem Krystalle von Schwefel aus. Aus einer alkoholischen Harnstofflösung erhält man auf diese Weise keine Krystalle von Schwefel. Diess diene blos als vorläufige Mittheilung von Erfahrungen, die ich weiter auszudehnen im Begriff bin.]

Die nachfolgenden Analysen, welche ganz nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt sind, sollen zunächst zeigen, in welchen Quantitäten das Kreatinin aus dem Harn zu gewinnen ist.

2180 C.C. Morgenharn, welche 47,63 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 1,360 Grm. Kreatininchlorzink, entspre-

chend 0,780 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ergiebt sich hieraus wie

1 : 0,016.

300 C.C. Morgenharn, welche 10,406 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,362 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,2076 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin also wie

1 : 0,019.

400 C.C. Menschenharn, im Laufe des Tages entleert, welche 8,90 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,423 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,2426 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin also wie

1 : 0,029.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse beim Hundeharn; bei diesem war im Vergleich zum Kreatinin der Harnstoffgehalt bedeutend vermehrt.

Aus 977 C.C. Hundeharn, welche 95,74 Grm. Harnstoff enthielten, wurden gewonnen: 1,029 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,5903 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ist daher

1 : 0,00613.

1080 C.C. Hundeharn (bei verringerter Fleischkost), welche 85,32 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,998 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,572 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ist also

1 : 0,0067.

Die Menge des täglich mit dem Harn secernirten Kreatinins habe ich durch 10 mit dem Harn zweier männlichen Individuen bei gemischter Kost angestellte Versuche ermittelt.

A.

1) Aus dem Harn von 24 Stunden wurden erhalten:
   1,665 Grm. Kreatininchlorzink = 0,9890 Grm. Kreatinin.
2) Aus dem Harn von 2 Tagen:
   2,235 Grm. Kreatininchlorzink = 1,3232 Grm. Kreatinin giebt für 24 Stunden 0,6616 Grm. Kreatinin.

3) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,584 Grm. Kreatininchlorzink = 0,8408 Grm. Kreatinin.
4) Aus dem Harn von 2 Tagen:
2,395 Grm. Kreatininchlorzink = 1,4226 Grm. Kreatinin, giebt für 24 Stunden 0,7113 Grm. Kreatinin.
4) Aus dem Harn von 3 Tagen:
3,050 Grm. Kreatininchlorzink = 1,8117 Grm. Kreatinin, giebt für 24 Stunden 0,6039 Grm. Kreatinin.
6) Aus dem Harn von 24 Stunden:
0,981 Grm. Kreatininchlorzink = 0,5827 Grm. Kreatinin.

B.

1) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,014 Grm. Kreatininchlorzink = 0,6023 Grm. Kreatinin.
2) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,445 Grm. Kreatininchlorzink = 0,8583 Grm. Kreatinin.
3) Aus dem Harn von 2 Tagen:
3,095 Grm. Kreatininchlorzink = 1,840 Grm. Kreatinin, giebt für 24 Stunden 0,920 Grm. Kreatinin.
4) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,201 Grm. Kreatininchlorzink = 0,7133 Grm. Kreatinin.

Im Mittel wurden also von:

A. 0,7315 Grm., von
B. 0,7734 Grm. Kreatinin in 24 Stunden entleert.

Vorstehende Untersuchungen sind theils im Laboratorium des Herrn Prof. Pettenkofer zu München, theils in dem des Herrn Prof. Lehmann zu Jena ausgeführt worden.

XXI.
Ueber das ätherische Oel von *Ledum palustre.*

Von

Dr. A. Froehde.

Das ätherische Oel von *Ledum palustre* (des Sumpfporstes, Porschkrautes, des wilden Rosmarins) dieser durch ihre narkotischen Eigenschaften, durch die betrügerische Anwendung als Surrogat für Hopfen, in Russland als Gerbmaterial, sowie als Vertreibungsmittel von lästigen Insecten, so allgemein bekannten Pflanze, wurde zuerst durch Rauchfuss*) und bald darauf durch Meissner**) bekannt, später auch von Grassmann,***) als es ihm geglückt war, ausser dem ätherischen Oel ein *Stearopten* (den Ledumkampfer) zu erhalten, beschrieben und seitdem noch von Willigk†) bei Veranlassung einer Untersuchung Rochleder's „über die natürliche Familie der Ericineen" der Elementaranalyse unterworfen. Da somit dieses ätherische Oel noch nicht Gegenstand einer weiter ausgedehnten Untersuchung gewesen ist, so veranlasste mich mein hochverehrter Lehrer Herr Prof. Rammelsberg, indem er mir gütigst eine hinreichende Menge des Oels zur Disposition stellte und mich bereitwilligst mit seinem Rath unterstützte, eine solche zu unternehmen.

Das Oel war röthlich gelb, besass den starken Geruch des blühenden Krautes in hohem Grade, löste sich sehr wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und

*) Tromsdorff's Journ. III, 189.

**) Berliner Jahrbücher für Pharmacie. III, 170.

***) Repertorium für Pharmacie. XXXVIII, 53.

†) 1852. Wiener Acad. Berichte IX, 302; Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 205; Ann. d Chem. und Pharm. LXXXIV, 363.

Aether. Dem Wasser theilt es einen widerlich bittern, nachher brennenden Geschmak mit, der noch bei sehr grosser Verdünnung auftritt. Während eines mehr als halbjährigen Stehens hatte es ein Stearopten nicht abgesetzt.

Grassmann dagegen erhielt aus dem russischen *Ledum palustre* entweder gleich unmittelbar bei der Destillation auf dem Destillat eine zusammenhängende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallrinde des Stearoptens oder ein gelbliches Oel, woraus sich jenes bei der Temperatur des Sommers absetzte. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen Prismen, lässt sich unzersetzt sublimiren und hat nach Buchner*) die Zusammensetzung $C_{50}H_{43}O_3$.

Dieses Stearopten konnte, selbst wenn man das Oel der Temperatur des schmelzenden Eises aussetzt, nicht erhalten werden. Worauf die Bildung desselben beruht, lässt sich hieraus nicht entnehmen. Wenn es auch möglich ist, dass die Ursache im Klima liegt, in welchem Falle sich die Erscheinung der analogen beim Schierling beobachteten an die Seite stellt, welcher, wie bekannt, in Schottland kein Coniin enthält, so ist wohl mehr anzunehmen, dass die Art der Anwendung des Krautes in getrocknetem oder frischem Zustande die Bedingung für die Bildung des Stearoptens sein mag.**)

Die Analyse des rohen Oels führte nicht zu denselben Zahlen, wie die unten angeführte Analyse von Willigk.

I. 0,2373 lieferten mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,616 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

II. 0,376 lieferten 0,976 Kohlensäure und 0,3595 Wasser,

---

*) N. Repertorium der Pharm. XCVII, 1.

**) Seine Menge berechnet sich nach Grassmann's Angaben zu 1,05 p.C., die des Oels zu 0,5 p.C., während Rauchfuss 3,1 und Meissner 1,5 p.C. ätherisches Oel ohne Stearopten erhielten.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	70,79	70,93
Wasserstoff	10,58	10,62
Sauerstoff	18,63	18,45
	100	100

Das Oel reagirte sauer. Zur Trennung des sauren Bestandtheils mit concentrirter Kalilauge versetzt und mehrmals geschüttelt, färbte es sich etwas dunkler und trennte sich nach einiger Zeit in zwei durchsichtige Schichten, in eine obere (A), die aus dem säurefreien Oel bestand, und in eine geringe untere, dunkelbraun gefärbte Schicht (B), welche die an Kali gebundene Säure und die überschüssige Kalilauge enthielt.

Die obere Schicht (A), mit etwas destillirtem Wasser von der Kalilauge befreit und durch Chlornatrium vollständig entwässert, zeigte fast dieselbe Zusammensetzung wie das rohe Oel.

III. 0,3453 lieferten bei der Verbrennung 0,901 Kohlsnsäure und 0,3295 Wasser.

IV. 0,1245 gaben 0,320 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

In 100 Th.:

	III.	IV.
Kohlenstoff	70,71	70,09
Wasserstoff	10,60	10,79
Sauerstoff	18,69	19,12
	100	100

Das spec. Gew. war 0,922.

Der an Kali gebundene Theil des Oels (B) trübte sich, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, indem sich feine Oeltröpfchen ausschieden, klärte sich indess bald und liess eine schmale Schicht eines dunkelbraunen zähflüssigen Oels an die Oberfläche steigen, welches den starken, durchdringenden Geruch von *Ledum palustre* in erhöhtem Grade besass und längere Zeit der Luft ausgesetzt zu einem braunen Harz fest wurde. Der von den unorganischen Beimengungen möglichst befreite Theil führte bei der Verbrennung zu folgenden Zahlen, wobei indess durch eine geringe Beimengung nicht ganz entfernten Kalisalzes der Kohlenstoffgehalt etwas zu gering gefunden worden ist.

V. 0,1601 gaben 0,321 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

Die einfachsten Formeln, welche diesen Zahlen entsprechen, sind $C_8H_6O_4$ und $C_{16}H_{10}O_8$, für welche die Theorie ergiebt

	Berechnet.		Gefunden.
	$C_8H_6O_4$	$C_{16}H_{10}O_8$	
Kohlenstoff	55,81	56,47	54,68
Wasserstoff	6,98	5,88	6,74
Sauerstoff	37,21	37,65	38,58
	100	100	100

Wäre die erstere Formel die rationelle, so müsste die Säure mit der Crotonsäure identisch und mit der aus dem Terpentinöl gewonnenen Pyroterebylsäure homolog sein. Diess ist aber nicht der Fall, denn in der mit schmelzendem Kali behandelten und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Masse liess sich nicht der geringste Geruch nach Essigsäure bemerken.

Die Formel $C_{16}H_{10}O_8$ dagegen gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass sie sich von dem den Ericineen eigenthümlichen und auch in *Ledum palustre* enthaltenen Ericinon, wenn man für dasselbe nicht die von Uloth abgeleitete Formel $C_{24}H_{12}O_9$, sondern die von A. Würtz*) wohl wegen der geraden Zahl der Atome überhaupt vorgeschlagene Formel $C_{16}H_8O_6$ annimmt, durch ein *plus* von 2HO unterscheidet. Dadurch steht das Ericinon zu dieser Säure in derselben Beziehung, wie des Cumarin zur Cumarinsäure.

$$C_{18}H_6O_4 + 2HO = C_{18}H_8O_6$$
Cumarin. Cumarinsäure.

$$C_{16}H_8O_6 + 2HO = C_{16}H_{10}O_8$$
Ericinon. Ledumsäure.

In der That zersetzt sich das Ericinon in seiner Lösung allmählich unter Bräunung und nimmt eine saure Reaction an; auch die Krystalle verändern sich unter röthlicher Färbung; durch Alkalien wird es unter Sauerstoffabsorption

*) Kopp und Will, Jahresbr. f. 1859, p. 536.

rasch gebräunt. Die von Uloth aufgestellte Beziehung des Ericinons zum Pyrocatechin oder der Oxyphensäure

$$C_{24}H_{12}O_8 + O = C_{24}H_{12}O_9$$

2 Pyrocatechin. Ericinon.

wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass das Pyrocatechin nicht in Chloranil zersetzt werden kann, während das Ericinon durch Salzsäure und chlorsaures Kali leicht in Chloranil übergeht. Diese Zersetzung findet in folgender Gleichung den einfachsten Ausdruck:

$$C_{16}H_8O_6 + 6O + 12Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 2C_2O_4 + 8HCl$$

Ericinon. Chloranil.

Es ist daher möglich, dass sich der Atomcomplex, welchen bei der trockenen Destillation das Ericinon liefert, bei der Destillation mit Wasser in die Säure des Ledumöls verwandelt.

Die von der öligen Säure befreite Flüssigkeit, enthielt ausser schwefelsaurem Kali noch flüchtige Fettsäuren, wie sie sich in den meisten ätherischen Oelen finden, und wurde, um sie näher zu bestimmen, destillirt. Ameisensäure war nicht in dem Destillat vorhanden, es reducirte weder Quecksilberchlorid noch Quecksilberoxyd. Mit kohlensaurem Natron zum Theil gesättigt und destillirt, liessen sich in dem von Neuem eingedampften Destillat nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einige Tröpfchen Valeriansäure erkennen, wobei sich noch der Geruch der Buttersäure entwickelte. Der Rückstand nach neuem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gab auf dieselbe Weise behandelt einen starken Geruch nach Essigsäure.

Die flüchtigen Fettsäuren und namentlich die Valeriansäure sind es daher, welche den eigenthümlichen Geruch von *Ledum palustre* mit bedingen.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob ausser der durch Kalilauge ausgezogenen Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_8$ noch eine andere Säure aus dem Oel zu erhalten sei, wurde ein Theil desselben mit festem Kali der Destillation unterworfen und nach zweimaligem Zurückgiessen des Destillats ein farbloses Oel erhalten, (E) welches namentlich auf Fliesspapier ver-

flüchtigt, einen angenehmen Geruch besass und an der Luft Sauerstoff aufnahm, wie sich durch die eintretende Färbung zu erkennen gab. Der Siedepunkt desselben lag zwischen 124°—160°.

VI. 0,158 lieferten bei der Verbrennung 0,485 Kohlensäure = 83,72 p.C. Kohlenstoff und 0,164 Wasser = 11,53 p.C. Wasserstoff.

VII. 0,1785 lieferten 0,545 Kohlensäure = 83,27 Kohlenstoff und 0,186 Wasser = 11,59 Wasserstoff.

Ein grosser Theil des Oels nimmt hierbei Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Harzsäure, welche durch Schwefelsäure vom Kali getrennt, sich leicht in Alkohol löste und durch Wasser wieder daraus gefällt werden konnte.

Das mittelst Kalilauge von der Säure befreite und mit wenig Wasser geschüttelte Oel (A) über Chlorcalcium in einem Strom von Wasserstoffgas der fractionirten Destillation unterworfen, fing bei 115° an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber schnell bis 145° und erhielt sich längere Zeit zwischen 158° bis 160°. Als das Thermometer auf 165° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das erste Destillat (C) bei Seite gestellt. Der grössere Theil des Oels (D) ging bei einer Siedetemperatur von 236° bis 250° über, wobei sich der Siedepunkt längere Zeit bei 240°—242° stationär erhielt. In der Retorte blieb eine harzähnliche, amorphe, dem Terpentin ähnlich riechende Masse zurück.

Der erste Theil des Destillats (C) besass einen angenehmen Geruch, einen schwach bittern, brennenden Geschmack, war schwach gelblich gefärbt und hatte das spec. Gew. 0,884 bei 20° C. Seine Menge betrug ungefähr $\frac{1}{4}$ des angewandten Oels.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

VIII. 0,2016 gaben 0,631 Kohlensäure = 85,36 Kohlenstoff und 0,199 Wasser = 10,97 Wasserstoff.

Das mit etwas festem Kalihydrat zur Entfernung des gefärbten Oels rectificirte Oel hatte dieselbe Zusammensetzung wie das direct durch Einwirkung von Kalihydrat gewonnene (E).

IX. **0,2925** gaben **0,897** Kohlensäure = **83,49** p.C Kohlenstoff und **0,3005** Wasser = **11,42** p.C. Wasserstoff.

Der zweite Theil des Destillats (D) mit dem Siedepunkt **240°—242°** besass eine blaugrüne Färbung, einen mehr unangenehmen Geruch und einen brennenden, widerlich bittern Geschmack. Um die färbende Substanz zurückzuhalten, wurde es mit etwas festem Kalihydrat rectificirt. Das so erhaltene, immer noch etwas grünlich gefärbte Oel hatte das spec. Gew. **0,874** bei **20°** C.

X. **0,2254** lieferten **0,659** Kohlensäure = **79,85** p.C. Kohlenstoff und **0,2235** Wasser = **11,02** p.C. Wasserstoff.

XI. **0,2575** lieferten **0,756** Kohlensäure = **80,07** p.C. Kohlenstoff und **0,256** Wasser = **11,05** p.C. Wasserstoff.

Wird dieses Oel mit überschüssigem Kalihydrat versetzt und das Destillat zweimal zurückgegossen, so wird der grösste Theil des sauerstoffhaltigen Bestandtheils oxydirt und zurückgehalten. Die Zusammensetzung des so erhaltenen farblosen Oels nähert sich der eines dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffs.

XII. **0,1581** gaben **0,502** Kohlensäure und **0,159** Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	88,24	86,59
H_{16}	11,76	11,17

Dieselbe Zusammensetzung wie der erste Theil des ätherischen Oels von *Ledum palustre* hat auch das fertig gebildete Oel anderer Arten der Ericineenfamilie, wie aus den Untersuchungen von Rochleder, Kawalier, Schwarz und Willigk hervorgeht.

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel

$$C_{80}H_{64}O_2 = 3C_{20}H_{16} + C_{20}H_{16}O_2.$$

	Ledum palustre.			*Rhododendron ferrugineum.*	
	Berechnet.		Willigk.	Schwarz.	
		VIII.		I.	II.
Kohlenstoff	85,71	85,36	82,35	84,19	85,85
Wasserstoff	11,43	10,97	10,89	11,42	11,73
Sauerstoff	2,86	3,67	6,76	4,59	2,42

Das durch Einwirkung von festem Kali erhaltene Oel hat die Zusammensetzung

$$C_{40}H_{32}O_2 = C_{20}H_{16} + C_{20}H_{16}O_2.$$

	Gefunden.			Berechnet.
	VI.	VII.	IX.	
Kohlenstoff	83,72	83,27	83,49	83,33
Wasserstoff	11,53	11,59	11,42	11,11
Sauerstoff	5,28	5,14	5,09	5,56

Der zweite Theil des ätherischen Oels von *Ledum palustre*, dessen Siedepunkt bei 240°—242° stationär zu sein scheint, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ericinol

$$C_{20}H_{16}O_2.$$

	Berechnet.	Gefunden.		Willigk*)
		X.	XI.	
Kohlenstoff	78,96	79,85	80,07	79,08
Wasserstoff	10,52	11,02	11,05	10,33
Sauerstoff	10,52	9,13	8,98	10,69

Nach Rochleder**) stammt dieses Oel aus einem, der Familie der Ericineen eigenthümlichen, indifferenten Stoff, dem Ericolin, welches mit Salzsäure oder Schwefelsäure in wässriger Lösung erwärmt, ausser den Zersetzungsproducten des Traubenzuckers eben dieses Ericinol giebt. *Ledum palustre* enthält von allen Arten der Ericineenfamilie die grösste Menge ätherischen Oels.

Auch das Pinipikrin spaltet sich nach Kawalier***)

---

*) Dieses Oel war dadurch erhalten worden, dass aus dem Decoct der Blätter von *Ledum palustre* zuerst die Gerbsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde.

**) A. a. O.

***) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVIII, p. 364.

durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Ericinol etwa nach folgender Gleichung:

$$C_{44}H_{36}O_{22} + 4HO = 2C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{16}O_2$$

Pinipikrin. Zucker. Ericinol.

Das ätherische Oel von *Ledum palustre* enthält also:

1) geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, Essigsäure, Buttersäure und namentlich Valeriansäure, welche den Geruch der Pflanze mit bedingen;

2) eine ölige, durchdringend riechende Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_8$ in geringer Menge;

3) einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinöls, welcher bei ungefähr 160° siedet;

4) ein sauerstoffhaltiges Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2$, des Ericinol, dessen Siedepunkt bei 240°—242° stationär zu sein scheint und aus dem ebenfalls ein Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann.

XXII.

Constitution des Cajeputöls.

Das seit Blanchet und Sells Analyse nicht wieder untersuchte Oel der Blätter von *Melaleuca Leucadendron* hat Max. Schmidt einer genauern Untersuchung unterworfen. (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh. XXII, P. II, p.* 369.)

Das rohe Cajeputöl kommt an den europäischen Markt als eine hellgrüne Flüssigkeit und verdankt diese Farbe theilweise einer Verunreinigung durch ein Kupferoxydsalz, theilweise der Lösung eines eigenthümlichen Harzes. Denn wenn das Oel destillirt wird, so sind zwar die ersten Antheile des Destillats farblos, aber die letzteren grün, und wenn man in das rohe Oel Schwefelwasserstoff leitet, so

ist das Filtrat von Schwefelkupfer noch grün. Es scheint, als ob der Zusatz eines Kupfersalzes desshalb geschieht, damit das Oel stets grün bleibe, was ohne diess nach längerer Zeit nicht der Fall ist, von den Käufern aber verlangt wird.

Das spec. Gew. des rohen Oels ist = 0,926 bei + 10° C. Es erstarrt nicht bei — 25° C. Sein Geschmack ist stechend gewürzhaft, sein Geruch nur im verdünnten Zustand angenehm, sonst widerwärtig. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Bei 120° wird es trübe und gelblich braun, zwischen 175° und 178° destilliren nahezu $\frac{2}{3}$ des Oels in Gestalt einer klaren farblosen Flüssigkeit über; zwischen 178° und 250° geht der allmählich dunkler sich färbende Rest über und der Antheil zwischen 240° und 250° ist dunkelgrün und undurchsichtig. In der Retorte hinterbleibt etwas Kohle und Kupfer. Ob die jenseits 178° übergegangenen Antheile wirkliche Gemengtheile des Oels oder nur durch Destillation entstandene Veränderungsproducte desselben seien, müssen spätere Untersuchungen lehren. Die meisten der nachfolgenden Versuche sind mit dem Destilat zwischen 175° und 178° angestellt.

Obschon der constante Siedepunkt für die homogene Beschaffenheit des Products sprach, so wurde doch die Abwesenheit etwaiger Aldehydbeimischung durch die Behandlung mit zweifach schwefligsaurem Natron constatirt und dann die Analyse vorgenommen, nachdem viermalige Rectification und Trocknen über Chlorcalcium vorausgegangen war. Die Resultate der Analyse waren übereinstimmend mit denen Blanchet's und Sell's, in 100 Th.

			Berechnet.
C	77,83	77,86	77,92
H	11,92	11,91	11,68
O	—	—	10,40

entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16} + 2\dot{H} =$ *Cajeputenbihydrat.* Damit stimmt überein die Dampfdichte 5,43 (berechnet 5,30 zu 4 Vol.)

Das Cajeputenbihydrat hat bei + 17° ein spec. Gew. = 0,903, siedet bei 175° und löst sich in jedem Verhältniss in Terpentinöl, Alkohol und Aether. Lange Zeit feuchter Luft ausgesetzt wird es sauer. Mit wässriger Kalilauge, schmelzendem Kalihydrat und erhitztem Natrium bilden sich Salze, deren Säure als harzartiger Stoff abgeschieden werden kann, in letzterm Fall von sehr angenehmem Geruch.

Leitet man die Dämpfe des Oels über rothglühenden Natronkalk, so verdichtet sich ein hellgelbes eigenthümlich riechendes Oel, während der Natronkalk sich geschwärzt hat und mit Salzsäure stark aufbraust. Diess Oel besteht in 100 Th. aus

C	79,76	80,03
H	12,20	12,07
O	—	—

was am besten mit der Formel $C_{26}H_{24}O_{20}$ übereinstimmt, welche in 100 Th. verlangt

79,59
12,44
7,97

Mit übermangansaurem oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure verdickt sich das Oel zu einer harzigen Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure wirkt stark ein und verwandelt das Oel zum grossen Theil in Oxalsäure, dasselbe thut kochende gewöhnliche Salpetersäure, während letztere bei gewöhnlicher Temperatur das Oel in eine dicke rothe Flüssigkeit umwandelt.

Rauchende Schwefelsäure verändert es zu einer dicken braunen Flüssigkeit von über 360° C. Siedepunkt. Englische Schwefelsäure bildet in der Kälte eine Sulfo-Verbindung, in der Wärme aber zerstört sie das Oel. Verdünnte Schwefelsäure hat eine merkwürdige Einwirkung, sie verursacht die Bildung einer krystallisirten Substanz, die aus $C_{20}H_{16} + 6\dot{H}$ besteht.

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht in der Wärme dem Oel seine 2 Aeq. Wasser, Chlorzink nicht alles Wasser.

Käufliche Salzsäure verwandelt das rohe Oel nach einigen Wochen in Krystalle, Chlorwasserstoff bildet damit zweierlei krystallinische Verbindungen.

Chlor, Brom und Jod wirken ebenfalls kräftig ein, wie später weiter angeführt werden wird.

Cajeputenmonohydrat. Wenn das in einem offenen Gefäss kochende rohe Oel tropfenweis mit englischer Schwefelsäure versetzt wird, bis ein eigenthümlicher prasselnder Ton vernommen wird, und von da an vorsichtig unter Verminderung der Flamme mit der Säure so lange vermischt wird, bis die ganze Masse sich dunkel zu färben beginnt, so scheidet sich obenauf ein Oel ab, welches nach gehörigem Waschen bei der Destillation unter andern ein Product von 170°—175° C. Siedepunkt giebt. Dieses besteht aus $C_{20}H_{16}+\dot{H}$, in 100 Th.

				Berechnet.
C	82,73	82,79	82,62	82,75
H	11,85	11,59	11,87	11,72
O	—	—	—	5,53

Seine Dampfdichte ist im Mittel aus drei Versuchen 5,24 (berechnet 5,02) auf 4 Vol., eine auffallende Erscheinung, dass eine Verbindung mit nur 1 At. Sauerstoff sich zu 4 Vol. Dampf verdichtet.

Cajeputen. Isocajeputen. Paracajeputen. Wenn das rectificirte Cajeputöl über wasserfreie Phosphorsäure cohobirt wird, so erhält man ein Destillat, welches bei wiederholten Rectificationen in drei verschiedene Antheile mit deutlich unterschiedenen Siedepunkten zerfällt.

Der erste Antheil ist das *Cajeputen;* dieses geht zwischen 160° und 165° C. über, ist völlig farblos, von angenehmen Geruch wie Hyazinthen, unlöslich in Alkohol, löslich in Aether und Terpentinöl. Spec. Gew.=0,850 bei 15° C. Dampfdichte 4,717 (berechnet 4,65). Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, in 100 Th.

C	88,29	88,34	88,24
H	11,91	11,78	11,76

Mit Chlorwasserstoffgas färbt sich das Cajeputen schön violett, giebt aber selbst bei — 10° C. keine krystallisirte

Verbindung. Mit Schwefel-Salpetersäure liefert es ein gelbes brüchiges Harz, mit Brom ein dunkles klebriges Oel, mit Jod eine schwarze Flüssigkeit. Es ist an der Luft unveränderlich.

Der zweite Antheil, das *Isocajeputen*, geht zwischen 176° und 178° über. In Alkohol unlöslich, mischt es sich mit Aether und Terpentinöl in allen Verhältnissen. Es hat 0,857 spec. Gew. bei + 16° C. und riecht weniger angenehm als das vorige. An der Luft färbt es sich bald gelb und riecht dann mehr stechend gewürzhaft. Die Dampfdichte ist 4,66 (berechnet 4,65.)

Gegen Salpeter-Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Brom und Jod verhält es sich wie das Cajeputen. Verdünnte Säuren, die gegen Cajeputen wirkungslos sind, verwandeln das Isocajeputen in dunkle klebrige Flüssigkeiten.

Der dritte Antheil der drei Kohlenwasserstoffe des *Paracajeputen*, destillirt zwischen 310° und 316° C., ist klebrig und citronengelb, blau fluorescirend, unlöslich in Weingeist und Terpentinöl, löslich in Aether und verharzt schnell an der Luft mit rother Farbe. Dampfdichte 7,96, woraus sich eine Verdoppelung der Formel $= C_{40}H_{32}$ ergeben würde Für diese ist die berechnete Dampfdichte 9,30 und die grosse Differenz zwischen Versuch und Theorie lässt sich wohl aus dem hohen Siedepunkt erklären.

Gegen Chlorwasserstoff verhält sich dieses Oel wie die vorigen, durch Schwefel-Salpetersäure wird es nicht so heftig angegriffen.

Sechsfach gewässertes Cajeputen bildet sich durch Berührung verdünnter Schwefelsäure mit dem rohen Cajeputöl. Nach etwa 10 Tagen beginnt die Krystallisation an den Wänden des Gefässes. Die Krystalle schmelzen bei 120° C. und erstarren bei 85° C., sie lösen sich spärlich in kaltem, leicht in siedendem Weingeist. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bestehen sie aus $C_{20}H_{16} + 6\dot{H}$. Bisweilen erhält man sie auch in einem Destillat des rohen Oels, welches bei 210°—230° C. übergeht und lange Zeit an feuchter Luft steht.

Zweifach Chlorwasserstoff-Cajeputen.

Leitet man in kalt gehaltenes rectificirtes Cajeputöl Chlorwasserstoff, so erstarrt die violett gewordene Flüssigkeit bald zu Krystallen, welche aber so deliquescent sind dass sie auf keine Weise analysirt werden können. Wirft man sie sogleich in Wasser oder Alkohol, so bilden sich zwar nach einigen Tagen schöne Prismen, aber diese sind chlorfrei. Behandelt man dagegen das mit ⅓ Vol. Weingeist oder starker wässriger Salzsäure gemischte Oel mit Chlorwasserstoff, dann erhält man eine beständige krystallisirte Verbindung. die aus $C_{20}H_{16} + 2HCl$ besteht, in 100 Th.

C	57,61	57,54	—	57,41
H	8,93	8,95	—	8,61
Cl	—	—	34,49	33,38

Diese Krystalle schmelzen bei 55° C., erstarren bei 30°, lösen sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und Aether, sind geruch- und geschmacklos und zersetzen sich bei der Destillation in mehre Verbindungen, unter denen das

Chlorwasserstoff-Cajeputen beständig ist. Dieses destillirt bei 160° und besteht aus $C_{20}H_{16} + HCl$. Man erhält es auch aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen derselben mit wässriger oder weingeistiger Kalilösung.

Cajeputenbichlorid $C_{20}H_{16}Cl_2$ entsteht, wenn rectificirtes Cajeputöl mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure vermischt und dann mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird, bis das anfangs aufschwimmende Oel untergesunken ist. Einmal erhielt der Verf. in niedriger Temperatur Krystalle der Verbindung, gewöhnlich ist diese aber eine klare braune Flüssigkeit, die man mit starker Kalilauge destilliren kann. Für sich destillirt, zersetzt sie sich. Sie riecht sehr angenehm und kann lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt sie sich in der Kochhitze unter Detonation.

Vierfach Brom-Cajeputen $C_{20}H_{16}Br_4$ scheidet sich in weissen fettglänzenden Krystallen aus der alkalischen Lösung der körnigen Substanz aus, die durch Behandlun

des rectificirten Cajeputöls mit Brom entsteht. Zuerst bildet sich ein dunkles klebriges Oel, aus dem sich nach einigen Wochen die körnige Substanz absetzt und bei der Behandlung des Ganzen mit Alkohol bleibt ein schweres Oel ungelöst, während die körnige Substanz in Lösung geht. Die fettglänzenden Krystalle lösen sich in Aether und kochendem Weingeist, schmelzen bei 60° C. und geben bei der Destillation wieder ein krystallinisches Product. Durch siedende Kalilauge scheinen sie nicht verändert zu werden.

Eine andere nicht näher untersuchte Bromverbindung erhielt der Verf. durch Einwirkung einer Lösung des Oels nebst Brom in Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Phosphor in demselben Lösungsmittel.

Jodwasserstoff - Cajeputenhydrat, $C_{20}H_{16}, HI + \dot{H}$. Diese Verbindung entsteht durch lebhaftes Einrühren von Jod in das Cajeputöl und scheidet sich bei der Abkühlung der (von selbst bis 40° sich erwärmenden) Masse durch kaltes Wasser in schwarzen Krystallen aus. Diese presst man ab, löst sie in Alkohol oder Aether und erhält daraus gelbgrüne metallisch glänzende Prismen. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether, zerfliessen allmählich, schmelzen bei 80° nnd zersetzen sich leicht in höherer Temperatur.

Jodwasserstoff - Cajeputen, $C_{20}H_{16}, HI$ bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Phosphor und von Cajeputöl nebst Jod in Schwefelkohlenstoff. Die heftige von Gasentwicklung und Abscheidung rothen Phosphors begleitete Einwirkung liefert eine röthliche Flüssigkeit, aus welcher nach mehreren Tagen schwarze metallisch glänzende Krystalle der Verbindung sich absetzen. Dieselben sind beständiger als die vorige, lösen sich in Alkohol und Aether und zersetzen sich in kochender Kalilauge nicht.

XXIII.
Ueber das Daphnin.

Die von Vauquelin in der Rinde von *Daphne alpina* zuerst gefundene und später von Gmelin und Baer in *Daphne Mezereum* nachgewiesene krystallisirbare Substanz, das Daphnin, hat C. Zwenger von Neuem untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 1) und hat dabei das Resultat erlangt, dass das Daphnin zur Classe der sogenannten Glykoside gehöre.

Das beste Verfahren zur Darstellung des Daphnins ist folgendes: man macerirt die in der Blüthezeit gesammelte Rinde des Seidelbasts mit wässrigem Weingeist und beseitigt diesen durch Abgiessen und Abpressen. Den Rückstand digerirt man im Wasserbade mit starkem Alkohol und die dunkelgrüne Lösung unterwirft man der Destillation bis aller Alkohol verjagt ist. Die rückständige Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug zuerst mit neutralem und hierauf das Filtrat kochend mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Hierbei muss längere Zeit gekocht werden, damit alles Daphnin in die Verbindung mit Bleioxyd übergehe. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Auswaschen unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat eingedampft und hingestellt. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation und in kurzer Zeit ist oft die ganze Masse breiartig erstarrt. Sollte die Mutterlauge zu klebrig sein, so setzt man von Zeit zu Zeit ein wenig Alkohol hinzu und lässt diesen langsam verdunsten. Zuletzt wird die ganze Masse mit kaltem verdünnten Weingeist übergossen, der die fremden Stoffe entfernt, und die rückständigen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt.

Vortheilhaft kann zur Gewinnung des Daphnins der Rückstand dienen, welcher bei der Bereitung des *Extract. Mezerei aether.* hinterbleibt. Dieser enthält fast alles Daphnin.

Das reine Daphnin krystallisirt sehr leicht in grossen farblosen durchsichtigen Prismen, wenn es sich langsam ausscheidet, sonst in feinen seideglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in warmem Wasser und sehr leicht in kochendem Weingeist, in Aether gar nicht. Die heissgesättigte wässrige Lösung reagirt sauer und schmeckt anfangs bitter, dann adstringirend. Die Krystalle verlieren schon unter 100° Wasser und werden undurchsichtig, sie schmelzen bei etwa 200°, zersetzen sich aber leicht dabei und es tritt der Geruch nach Cumarin auf, stärker erhitzt verbrennen sie unter Kohleausscheidung und mit dem Geruch nach verbranntem Zucker, in geschlossener Röhre destillirt entsteht ein krystallinisches Sublimat von Daphnetin (s. unten). Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen das Daphnin leicht mit gelber Farbe, aber die Lösung färbt sich bald an der Luft braunroth, beim Kochen sogleich. Bleioxydhydrat entzieht einer kochenden Lösung alles Daphnin. Salpetersaures Silberoxyd fällt Daphninlösung nicht, im Kochen tritt nur schwache, bei Zusatz von Ammoniak aber schnelle und starke Reduction ein. Charakteristisch ist die bläuliche Färbung, welche neutrales Eisenchlorid in concentrirter Daphninlösung verursacht, sie verschwindet im Kochen und die gelbe Flüssigkeit scheidet dann erkaltend einen dunkelgelben Niederschlag ab. Alkalische Kupferoxydlösung wird kochend langsam reducirt. — Essigsäure löst heiss leicht das Daphnin, ohne sich mit ihm zu verbinden. — Salpetersäure färbt es roth, löst es schnell und verwandelt es im Kochen in Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Daphnins ist $C_{62}H_{34}O_{28} + 8\dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	47,21	47,23	47,07	47,57
H	5,66	5,47	5,58	5,37
O	—	—	—	47,06

Bei 100° C. verliert es alle 8 Atome Wasser = 9,20 p.C.

Daphnetin. Sowohl durch trockne Destillation als auch durch Behandlung mit kochenden verdünnten Säuren

(ausgenommen die Salpetersäure) verwandelt sich das Daphnin in Zucker und Daphnetin. Das Emulsin bewirkt ebenfalls diese Spaltung und in beschränktem Maasse auch Hefe. Am zweckmässigsten bedient man sich der verdünnten Säuren und kocht, bis die Flüssigkeit gelb geworden. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann das Daphnetin in feinen gelblichen oder bräunlichen Nadeln aus, deren Reinigung leicht durch einmalige oder mehrmalige Bindung an Bleioxyd und Zersetzung der Verbindung durch Schwefelwasserstoff und schliessliches Umkrystallisiren aus Wasser gelingt. Nur muss stets durch eisenfreies Papier filtrirt werden. — Eben so leicht und bequemer gewinnt man das Daphnetin direct aus dem Rückstand vom *Extract. Mezerei aether.* durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Eindampfen und völliges Verjagen der Säure, Auskochen mit Wasser und weitere Reinigung nach der vorher angeführten Weise. Auch die trockne Destillation des in Rede stehenden Extractrückstandes liefert Daphnetin, aber viel spärlicher und schwieriger zu reinigen.

Die Krystalle des Daphnetins sind farblose, stark lichtbrechende Prismen, die schwach sauer reagiren und ein wenig adstringirend schmecken, sich leicht in kochendem Wasser mit gelblicher Farbe lösen, noch leichter in siedendem Alkohol, aber in Aether nur sehr wenig. Sie verlieren erhitzt kein Wasser und verbreiten einen starken Geruch nach Cumarin, schmelzen jenseits 250° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimiren in einem Luftstrom leicht und vollständig. Salpetersäure färbt sie roth, concentrirte Schwefelsäure löst sie bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe unzersetzt, bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Salzsäure verändert das schnell sich lösende Daphnetin auch in langem Kochen nicht. Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen es mit rothgelber Farbe, alkalische Erden erzeugen gelbe Niederschläge. Salpetersaures Silberoxyd wird schnell reducirt, eben so alkalische Kupferoxydlösung. Neutrale Eisenoxydsalze färben Daphnetinlösung intensiv grün, wenn sie nicht im Ueberschuss zu-

gesetzt werden. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd veranlassen gelbe Niederschläge.

Die Zusammensetzung des Daphnetins ist $C_{38}H_{14}O_{18}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	58,95	59,23	59,34	59,06
H	3,74	3,72	3,97	3,62
O	—	—	—	37,32

Die Bleiverbindung besteht aus $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$, bei 100° getrocknet. Man erhält sie durch Zusatz einer Bleizuckerlösung zu warmer wässriger Daphnetinlösung. Der gelatinöse hellgelbe Niederschlag löst sich fast gar nicht in Wasser, erleidet aber durch langes Auswaschen mit kochendem Wasser eine allmähliche Zersetzung.

Die Spaltung des Daphnins in Zucker und Daphnetin geht so vor sich:

$$C_{62}H_{34}O_{38} + 4\dot{H} = C_{38}H_{14}O_{18} + 2.C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Der Zucker konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Umbelliferon. Bei der Destillation des oben erwähnten Rückstandes vom *Extract. Mez. aether.* bildet sich neben Daphnetin und anderen Substanzen noch ein krystallisirbarer Stoff, den früher Dr. Sommer aus den meisten Harzen der Umbelliferen dargestellt und desshalb Umbelliferon genannt hat. Dieser Körper wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt und kann aus dieser Lösung in kleinen Nadeln gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man ihn in farblosen langen Prismen oder als Brei seidenglänzender Nadeln. Die wässrige Lösung zeigt im reflectirten Licht dieselbe schön blaue Farbe wie das Aesculin, welche durch Alkalien erhöht, durch Säuren aufgehoben wird.

Das Umbelliferon ist ohne Geschmack und von neutraler Reaction, besitzt erwärmt den Geruch nach Cumarin und in Dampfform den nach Zimmtöl. Es schmilzt bei 240° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, sublimirt aber theilweis schon vorher, es ist ohne Rückstand flüchtig. Alle Säuren ausser Salpetersäure lösen es unzersetzt, letz-

tere verwandelt es in Oxalsäure. Erwärmte Lösungen von Silbernitrat und Goldchlorid werden schnell reducirt, alkalische Kupferoxydlösung nicht. Es verbindet sich nur mit Bleioxyd zu einem weissen durch Auswaschen zersetzlichen Salz.

Die von Dr. Sommer ausgeführten Analysen geben die Formel $C_{12}H_4O_4$ für das Umbelliferon, nämlich:

	aus *Rad. Sumbuli.*	aus *Galban.*	aus *Asa foet.*	aus *Sagapen.*	Berechnet.
C	66,67	66,54	66,46	66,58	66,67
H	3,91	3,85	3,83	3,78	3,70
O	—	—	—	—	29,63

Es ist sonach mit dem Chinon isomer oder polymer.

Aus folgenden Umbelliferenharzen, die entweder als Handelsproducte angewendet oder mit Alkohol aus den Wurzeln ausgezogen wurden, ist das Umbelliferon von Dr. Sommer gewonnen: *Rad. Sumbuli*, *Gummi Galbanum*, *Gummi asa foet.*, *Gum. Sagapenum*, *Gum. opoponax*, *Rad. Levistici*, *Rad. angelicae*, *Rad. meu*, *Rad. imperator*. Nur das *Gummi Ammon.* lieferte aus den Umbelliferen kein Umbelliferon.

Direct liess sich aus keinem der genannten Harze das Umbelliferon darstellen, man konnte es nur durch Destillation oder Einwirkung starker Säuren gewinnen, und es scheint daher in gepaarter Verbindung mit harzigen Säuren vorhanden zu sein.

XXIV.

Ueber die Basicität der Salicylsäure. Salylsäure. Kresotinsäure. Thymotinsäure.

Die Abweichungen, welche die Salicylsäure, wenn sie als zweibasige Säure betrachtet wird, von mehreren typischen Eigenschaften der anderen unzweifelhaft zweibasigen Säuren darbietet, haben H. Kolbe und E. Lautemann

(Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 157) zu neuen Untersuchungen über jene Säure, insonderheit über deren Basicität veranlasst. Bei dieser Gelegenheit fanden die Verf. eine neue mit der Benzoësäure isomere Säure, die sie *Salylsäure* nennen, und zwei Homologa der Salicylsäure, nämlich die *Kresotin-* und *Thymotinsäure.*

Die Annahme Piria's für die Bibasicität der Salicylsäure stützt sich nur auf die Zusammensetzung des Barytsalzes $\dot{B}a_2C_{14}H_4O_4 + 4\dot{H}$. Da dieses alkalisch reagirt und durch Kohlensäure leicht zersetzt wird, so kann man es wohl als ein im engern Sinne basisches ansehen $\dot{B}aC_{14}H_5O_5 + \dot{B}a\dot{H} + 2\dot{H}$, und der Umstand, dass es bei 140° C. oder im Exsiccator über Aetzkalk schon bei 100° 4 Atome Wasser verliert, lässt sich dann so ausdeuten, dass die Salicylsäure, wie unter ähnlichen Umständen die Citronensäure, 2 Atome Wasser aus ihrer Constitution verliert. Dann müsste eine neue Säure, $\dot{H}C_{14}H_3O_3$, aus ihr entstehen, für deren Existenz Gerhardt's Salicylid ($C_{14}H_4O_4$) spricht; diese Säure aber aus dem entwässerten Barytsalz abzuscheiden, ist dem Verf. nicht gelungen.

Trotzdem betrachten die Verf. die Salicylsäure als eine einbasige Säure, hauptsächlich gestützt auf theoretische Ansichten. Die Salicylsäure steht zum Salicylwasserstoff und dem Saligenin in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl und dem Benzoëalkohol d. h. wie eine Säure zu dem zu ihr gehörenden Aldehyd und Alkohol. Es sei aber nur die Eigenschaft einbasiger Säuren, zugehörige Aldehyde und Alkohole zu besitzen und die Ansichten Anderer, auch für zweibasige Säuren Alkohole etc. aufzustellen, müssten als unwissenschaftliche Spielereien betrachtet werden.

Ferner giebt die Salicylsäure mit Fünffach-Chlorphosphor nicht ein Bichlorid, wie andere zweibasige Säuren, sondern eine Verbindung, die zwar 2 Aeq. Chlor, eins davon aber viel inniger gebunden enthält. Denn die Zersetzung desselben mit Kalilauge liefert nicht wieder Salicylsäure, sondern neben Chlorkalium das Kalisalz einer gechlorten Säure, die bis jetzt für Chlorbenzoësäure ge-

halten worden, aber mit dieser nur isomer ist. Von ihr wird weiter unten die Rede sein.

Die durch die Zerlegung der Salicylsäure in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure oder durch deren Bildung aus diesen beiden Bestandtheilen so sehr unterstützte Anschauung über die rationelle Constitution der Säure als einer Phenylkohlensäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4$, haben die Verf. als unhaltbar aufgegeben. Sie sind jetzt der Ansicht, dass die Salicylsäure ähnlich wie die Milchsäure constituirt und Oxyphenylkohlensäure oder Oxysalylsäure zu nennen sei:

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.$$

Darnach hat sie gleiche rationelle Zusammensetzung mit der Oxybenzoësäure und der Unterschied zwischen beiden kann nur in den verschiedenen Eigenschaften desselben Radicals $C_{12}H_5$ liegen, je nachdem es in der einen oder andern Säure sich findet. Bei dieser Voraussetzung liess sich auch erwarten, dass die mit diesen beiden Säuren in nächster Beziehung stehenden isomeren Glieder der beiden Gruppen Verschiedenheiten zeigen müssten, wie es sich in der That schon bei der von Limpricht und Uslar aus der Salicylsäure dargestellten Säure $\dot{H}C_{14}H_4ClO_3$ documentirt hat. Diese Säure hat mit der aus dem Sulfobenzoylchlorid gewonnenen Chlorbenzoësäure gleiche Zusammensetzung, ist aber nicht identisch damit. So liess sich auch erwarten, dass selbst die primitiven Säuren, von denen jene Abkömmlinge stammen, isomer und gleich constituirt, aber von verschiedenen Eigenschaften seien. Alles diess hat sich bestätigt und man muss hier mit derselben rationellen Formel zwei verschiedene Verbindungen bezeichnen; um diesen Unterschied zu markiren, schlagen die Verf. vor, Buchstaben vor die Formel zu setzen und die von der Benzoësäure abstammenden Körper mit b, die von der isomeren Salylsäure derivirenden mit p zu bezeichnen, also:

Benzoësäure.	Salylsäure.
$\dot{H}.b\,C_{14}H_5O_3$.	$\dot{H}.p.C_{14}H_5O_3$.
Chlorbenzoësäure.	Chlorsalylsäure.
$\dot{H}.b\,C_{14}(H_4Cl)O_3$.	$\dot{H}.p.C_{14}(H_4Cl)O_3$.
Oxybenzoësäure.	Salicylsäure.
$\dot{H}.b\,C_{14}H_5O_5$.	$\dot{H}.p.C_{14}H_5O_5$.

Die eigentlichen Radicale sind in der ersten $(C_{12}H_5)$, in der zweiten $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$, in der dritten $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}$.

Ein weiteres Beispiel für Isomerie und gleiche rationelle Constitution bei Verschiedenheit der Eigenschaften bieten die Derivate des Tolylradicals und des Kresylradicals, $C_{14}H_7$, dar.

Wenn man nun, um einen Unterschied in der Bezeichnung der Radicale zu machen, etwa das in der Salylsäure und deren Derivaten auftretende $C_{12}H_5$ Phenyl und das in der Benzoësäure vorhandene $C_{12}H_5$ Benzyl nennen möchte, so würden sich für die bisher üblichen Namen die wissenschaftlichen ergeben, wie Benzylkohlensäure, Phenylkohlensäure, Chlorbenzylkohlensäure u. s. w. Unter den Eigenschaften der organischen Radicale ist eine der prägnantesten, dass sie ihren Wasserstoff durch andere Stoffe, wie Chlor, Brom etc. vertreten lassen können, warum nicht auch durch Metalle? Nimmt man an, dass das Oxyphenylradical in der Salicylsäure eine solche Substitution erleidet, so kann man Piria's zweibasige Salze nach den Verf. so formuliren:

$$\dot{B}a_2C_{14}H_4O_4 = \dot{B}a.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Ba\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \text{ d. i. salicylsaurer baryumoxyphenyls. Baryt.}$$

$$\dot{C}u_2C_{14}H_4O_4 = \dot{C}u.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \text{ d. i. salicylsaures kupferoxyphenyls. Kupferoxyd.}$$

$$(\dot{K}\dot{C}u)C_{14}H_4O_4 = \dot{K}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \text{ d. i. kupfersalicylsaures Kali.}$$

Daran würden sich schliessen die methylsalicylsauren Verbindnngen des Kali- und Methyloxyds, obwohl es nicht

gelingt, aus dem gaultheriasauren Kali eine Methylsalicylsäure abzuscheiden, sondern nur salicylsaures Methyloxyd. Eben so wenig gelingt es, aus den oben supponirten metallsalicylsauren Verbindungen eine Metallsalicylsäure abzuscheiden. Die Verf. erklären diess aber durch eine momentane Umsetzung im Augenblick des Freiwerdens der Verbindung: Das Methylsalicylsäurehydrat zerfällt sogleich in salicylsaures Methyloxyd und das Kupfersalicylsäurehydrat in salicylsaures Kupferoxyd, sobald beide durch Säure aus ihren Kalisalzen abgeschieden sind. Man kann diess auch recht schön durch die Formel ausdrücken:

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O = C_2H_3O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O,$$

oder:

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O = \dot{C}u.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.$$

In dieser Richtung haben die Verf. mancherlei Versuche angestellt, um ihre Ansicht durch die Thatsache zu erhärten, aber sie gestehen, sie hätten nichts auffinden können, was nicht mehr oder weniger eben so gut durch die Annahme der Bibasicität zu erklären wäre. Gelegentlich solcher Versuche entdeckten sie drei jodirte Substitutionsproducte der Salicylsäure, welche sich durch Behandlung des zweibasigen Barytsalzes mit Jodtinctur bilden.

Die Bildung der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat, welche die Verf. schon früher mitgetheilt haben, geht unter möglichst reicher Ausbeute nur dann vor sich, wenn man in reines gelinde erwärmtes Phenyloxydhydrat einen trocknen Kohlensäurestrom einleitet und von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Natrium einträgt. Sobald die Flüssigkeit sich verdickt, wird sie unter stetem Erwärmen umgerührt, bis nur noch wenig Natrium ungelöst ist. Der weisse Brei nach beendigter Operation besteht aus salicylsaurem, phenyloxydkohlensaurem Natron und etwas unverändertem Phenyloxydhydrat.

Die Phenyloxydkohlensäure, welche in ihren früheren Versuchen die Verf. bei Behandlung des Phenyloxydnatrons mit Kohlensäure erhielten, und welche bei Zersetzung des

Natronsalzes durch Säuren sofort in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zerfällt, hielten sie anfangs für Salicylsäure, da dieselbe mit der Salicylsäure isomer ist. Aber die wirkliche Salicylsäure zersetzt sich unter jenen Umständen nicht und diess ist der wesentliche Grund, warum die Ansicht, dass die Salicylsäure Phenyloxydkohlensäure sei, fallen gelassen werden musste.

Es ist also die obige Bildung der Salicylsäure analog der Entstehung des ätherkohlensauren Natrons, welches mit dem milchsauren Natron isomer ist. Die Verf. untersuchten daher, ob sich bei Behandlung des Aethernatrons mit Kohlensäure nicht auch gleichzeitig Milchsäure bilde, erhielten aber nur ein negatives Resultat. Eine noch treffendere Analogie mit der Entstehung der Salicyl- und Phenyloxydkohlensäure bietet die gleichzeitige Entstehung der Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure dar, welche letztere entsprechend der Salicylsäure als Oxyäthylschwefelsäure $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(S_2O_4)O$ anzusehen ist.

Chlorsalylsäure und *Salylsäure*. Wenn man getrocknete Salicylsäure oder besser deren Natronsalz (1 Aeq.) mit Phosphorchlorid PCl_5 (2 Aeq.) destillirt, das Destillat rectificirt und das bei 240° C. Uebergehende aufsammelt, so erhält man das Chlorid der gechlorten Salylsäure nebst ein wenig Salicylsäurechlorid und ein in kochendem Wasser und Kalilauge unlösliches Oel, das Trichlorid der Chlorsalylsäure. Das Chlorsalylsäurechlorid und Salicylsäurechlorid werden durch kochendes Wasser in die entsprechenden Säuren verwandelt, die Lösung vom unlöslichen Oel abgegossen und die erstarrten Krystalle einmal aus Wasser umkrystallisirt. Dann bleibt die kleine Beimengung von Salicylsäure gelöst und es scheidet sich nur Chlorsalylsäure aus. Diese besteht aus

$$C_{14}(H_5Cl)O_4 = \dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}C_2O_2, O,$$

in 100 Th.:

		Berechnet.
C	53,4	53,6
H	3,2	3,2
Cl	22,8	22,6
O	—	—

Diese Säure, welche bis zu Limpricht's und Uslar's Mittheilung (s. dies. Journ. LXXI, 493) für Chlorbenzoësäure gehalten wurde, unterscheidet sich schon durch ihre langen seidenglänzenden Nadeln von den kurzen kleinen Kryställchen der Chlorbenzoësäure, mehr noch durch den verschiedenen Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Natriumamalgam und die verschiedenen Salze (s. Limpricht und Uslar a. a. O.). Der Schmelzpunkt der Chlorsalylsäure ist 140° C., der der Chlorbenzoësäure 152° C. Die Chlorsalylsäure löst sich in 881 Th., die Chlorbenzoësäure in 2840 Th. Wasser von 0° C.*). Die heisse wässrige Lösung der Chlorsalylsäure wird durch Natriumamalgam leicht und vollständig, die Chlorbenzoësäure nur sehr schwierig zersetzt Dagegen stimmen beide Säuren darin überein, dass sie Eisenchlorid nicht färben, sondern darin einen gelben Niederschlag erzeugen, dass sie an kochende Kalilauge kein Chlor abgeben, und dass sie beim Schmelzen mit Kalihydrat beide Salicylsäure bilden.

Die *Salylsäure*, welche sich wie die Propion- zur Milchsäure, so zur Salicylsäure verhält, lässt sich aus letzterer direct weder mittelst Jodwasserstoffs, noch mittelst Jodphosphors gewinnen. Dagegen erhält man sie leicht durch Zersetzung der Chlorsalylsäure mit Natriumamalgam, wenn beide bis nahe 100° etwa 24 Stunden lang in Wasser digerirt werden und das entstandene Natronsalz durch Salzsäure zerlegt wird. Die ausgeschiedene Salylsäure macht anfangs die Flüssigkeit milchig trübe, dann wird sie flockig krystallinisch und durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Sie bildet weisse mikroskopische Nadeln, ist flüchtiger als Benzoësäure, mit der sie isomer ist, und destillirt mit Wasser leicht über. Ihr Schmelzpunkt ist 119° C., aber wenn sie mit Wasser, welches zur Lösung

*) Die Bestimmung der Löslichkeit geschah so: man löste die Säuren in so viel kochendem Wasser, dass sich nach 18stündigem Verweilen in einer Eiskiste nur wenig ausschied, filtrirte die eiskalte Lösung schnell ab und titrirte abgemessene Raumtheile mit einer Natronlauge von bestimmtem Gehalt.

nicht hinreicht, gekocht wird, schmilzt der ungelöste Antheil, was einen charakteristischen Unterschied zwischen der Benzoësäure und ihr ausmacht. Die Salylsäure löst sich in 237, die Benzoësäure in 607 Th. Wasser von 0° C. Gegen Eisenchlorid verhalten sich beide gleich. Die Salze der Salylsäure sind in Wasser löslicher als die der Benzoësäure, und unterscheiden sich, soweit sie untersucht sind, durchweg von ihnen.

Die Baryt- und Kalksalze beider Säuren enthalten entsprechend je dieselbe Menge Krystallwasser, aber der salylsaure Baryt $\dot{B}aC_{14}H_5O_3 + 2\dot{H}$, welcher warzenförmig gruppirte Krystalle bildet, verwittert nicht an der Luft, während diess die perlmutterglänzenden Blättchen des benzoësauren Salzes thun. — Der salylsaure Kalk $\dot{C}aC_{14}H_5O_3 + 3\dot{H}$, krystallisirt in Warzen, der benzoësaure in zolllangen atlasglänzenden Nadeln. Beide verlieren ihr Wasser bei 100° C.

Das salylsaure Zinkoxyd löst sich leicht in Wasser und krystallisirt eisblumenähnlich, das benzoësaure, auf dieselbe Art durch Kochen von kohlensaurem Zinkoxyd mit der Säurelösung dargestellt, bildet eine dicke gallertartige Masse und das Filtrat enthält fast nichts Krystallinisches.

Während das benzoësaure Silberoxyd aus heisser Lösung in farblosen Nadeln anschiesst $\dot{A}gC_{14}H_5O_3$, giebt die Lösung von kohlensaurem Silberoxyd in Salylsäure beim Verdampfen im Vacuo undeutliche Blättchen, welche sich mehr der Zusammensetzung eines sauren Salzes nähern und nur 32,3 p.C. Silberoxyd enthalten.

Chlorsalyltrichlorid, dessen Entstehung oben erwähnt wurde, ist nach dem wiederholten Auskochen mit Kalilauge ein gelbes Oel, welches über Chlorcalcium getrocknet, farblos destillirt und in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Sein Siedepunkt ist 260° C., die Zusammensetzung:

$$C_{14}H_4Cl_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}(C_2Cl_2)Cl.$$

		Berechnet.
C	36,2	36,5
H	2,1	1,5
Cl	62,5	61,7

Es riecht schwach, nicht unangenehm und schmeckt brennend, hat 1,51 spec. Gew. und eine grosse Neigung in rhombischen Krystallen anzuschiessen, welche bei 30° C. schmelzen. Mit Wasser lange Zeit bei 150° C. erhitzt verwandelt es sich in Chlorsalylsäure.

Lasylsaures Phenyloxyd. Wenn trocknes salicylsaures Natron mit überschüssigem Phosphoroxychlorid behandelt wird, so tritt eine heftige Einwirkung ein. Bei der Destillation geht erst in hoher Temperatur eine zähe rauchende dunkle Flüssigkeit über, aus welcher schöne tafelförmige Krystalle, $C_{26}H_8O_4$, sich ausscheiden. Diese betrachten die Verf. als die Verbindung einer neuen Säure, Lasylsäure, $C_{14}H_3O_3$, mit Phenyloxyd. Die Lasylsäure, $(C_{12}H_3)(C_2O_2)O$, würde in nächster Beziehung zur wasserfreien Salicylsäure und zu Gerhardt's Salicylid stehen; letzteres könnte man als Verbindung der beiden wasserfreien Säuren betrachten:

$$C_{14}H_5O_5 + C_{14}H_3O_3.$$

Salicylsäure. Lasylsäure.

Diese Verbindung zerfällt dann in lasylsaures Phenyloxyd und Kohlensäure.

Ein analoger Körper wie dieser ist vielleicht auch das Lactid, welches als eine Verbindung von Milchsäure mit Acrylsäure, $C_6H_5O_5 + C_6H_3O_3$, betrachtet werden kann.

Jodsalicylsäure bildet sich, wenn 1 Aeq. trockne Salicylsäure mit 2 Aeq. Jod im innigen Gemenge geschmolzen wird. Löst man die Masse in Kalilauge, so gehen verschiedene Jodsalicylsäuren in Lösung, aber eine bleibt in Gestalt einer rothen amorphen Masse zurück. Diese besteht aus $C_{14}(H_3J_2)O_5$, löst sich weder in Wasser noch Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber in Schwefelkohlenstoff mit schön rother Farbe. Aus dieser Lösung scheidet sie sich unverändert wieder aus.

Kresotinsäure. Diese Säure erhält man auf dieselbe Art aus dem reinen Kresyloxydhydrat, wie Salicylsäure

aus Phenyloxydhydrat. Auch das Product der Einwirkung ist ein Gemisch aus kresyloxydkohlensaurem und kresotinsaurem Natron, aus welchem auf analoge Art die Kresotinsäure gewonnen wird. Sie krystallisirt aus heisser Lösung bei langsamem Erkalten in grossen gut ausgebildeten Prismen, löst sich leicht in Alkohol und Aether und giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie Salicylsäure. Mit Baryterde erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Kresyloxydhydrat. Ihre Zusammensetzung ist

$$C_{16}H_8O_6 = \dot{H}C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_4O_2)O.$$

Die reine Säure schmilzt bei 153° C., ist sie aber mit Salicylsäure gemengt, bei niedrigerer Temperatur, obwohl die Salicylsäure für sich bei 159° schmilzt.

Die Kresotinsäure ist isomer mit der Mandelsäure und verhält sich zu dieser (welche Oxytoluylsäure ist) wie die Salicylsäure zur Oxybenzoësäure. Sie ist ferner isomer mit der Anissäure (Oxymethylbenzoësäure), dem salicylsauren Methyloxyd und dem unbekannten oxybenzoësaurem Methyloxyd. Dieses veranschaulichen die Verf. durch folgende Formeln:

$\dot{H}.k.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Kresotinsäure (Oxykresylsäure).

$\dot{H}.t.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Mandelsäure (Oxytoluylsäure).

$\dot{H}.b.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Anissäure (Oxymethylbenzoësäure).

$C_2H_3O.p.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ salicylsaures Methyloxyd.

$C_2H_3O.b.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ oxybenzoësaures Methyloxyd?

Thymotinsäure gewinnt man auf ähnliche Weise wie die vorige, wenn man reines bei 230° C. siedendes Thymyloxydhydrat verwendet. Die zähe gelblichbraune Masse, ein Gemenge von thymyloxydkohlensaurem und thymotinsaurem Natron, zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, schüttelt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, um das beigemengte Thymyloxydhydrat auszuscheiden und zersetzt das eingekochte Filtrat mit Salzsäure.

Die weissen Flocken der Säure trennt man von etwas beigemengtem Harz durch Destillation mit Wasser, wobei sie als krystallinische Masse im Kühlrohr und Vorlage sich ablagert. Im Wasserbade getrocknet bildet sie eine seideglänzende lockere Masse kleiner Kryställchen, $C_{22}H_{14}O_6$, die in kaltem Wasser fast gar nicht und in kochendem nur sehr wenig sich lösen, bei 120° C. schmelzen, leicht unverändert sublimiren und mit Aetzbaryt erhitzt in Kohlensäure und Thymyloxydhydrat zerfallen.

Die wässrige Lösung des neutralen Ammoniaksalzes wird durch Bleizucker und Silbernitrat flockig weiss, durch Kupferoxydsalz schmutzig gelb gefällt, durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt; welche Färbung auch entsteht, wenn man die mit Eisenchlorid übergossene Säure einige Zeit an einem warmen Orte stehen lässt.

Das durch Auflösen der Säure in Barytwasser dargestellte Barytsalz scheidet sich in grossen Tafeln aus.

Kocht man die Säure mit Wasser, so verbreiten sich stechende Dämpfe.

Die vorstehenden Untersuchungen haben uns mit drei Gliedern einer homologen Reihe bekannt gemacht, von denen die Salicylsäure das niedrigste, die Thymotinsäure das höchste ist. Dazwischen finden sich aber zwei Lücken, deren eine durch die Phloretinsäure ausgefüllt werden kann, wenn man diese nicht mit Hlasiwetz zweibasig nimmt. Die Reihe ist dann folgende:

$\dot{H}C_{14}H_5O_5$ Salicylsäure.

$\dot{H}C_{16}H_7O_5$ Kresotinsäure.

$\dot{H}C_{18}H_9O_5$ Phloretinsäure.

$\dot{H}C_{20}H_{11}O_5$?

$\dot{H}C_{22}H_{13}O_5$ Thymotinsäure.

Alle zerfallen beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und ein Oxydhydrat, unter denen das aus der Phloretinsäure entstehende schon von Hlasiwetz beschrieben, aber nicht benannt ist. Es würde demnach Phloryloxydhydrat zu nennen sein. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_9O\dot{H}$.

XXV.

Ueber naphtylschweflige Säure.

In der Absicht, die dem Naphthalin zugehörigen beiden Alkohole $C_{20}H_8O_2$ und $C_{20}H_8O_4$ aufzusuchen, hat Prof. Kimberly (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 129) verschiedene Wege eingeschlagen, die zwar alle nicht zu dem gewünschten Resultat führten, indess die Kenntniss einiger neuer Verbindungen verschafft haben. Als Ausgangspunkt der Versuche diente die naphtylschweflige Säure, welche durch Eintragen von Naphthalin in rauchende Schwefelsäure nach Berzelius' Methode bereitet wurde. Aus dem Barytsalz stellte man das Natronsalz dar, und aus diesem das Chlorür auf folgende Weise.

Sulfonaphthalinchlorür, $C_{20}H_7S_2O_4Cl$. In einer erwärmten Reibschale mischt man 1 Aeq. bei 100° getrocknetes fein gepulvertes naphtylschwefligsaures Natron mit 1 Aeq. Phosphorchlorid, PCl_5, innig zusammen, wobei Erwärmung, Verflüssigung und nachher Erstarrung eintritt. Die Masse wird hierauf mit viel Wasser wiederholt behandelt, bis alles Phosphoroxychlorid und Chlornatrium entfernt sind und reines Chlorür zurückbleibt. Zuletzt krystallisirt man dieses aus alkoholfreiem Aether um und erhält es rein, farb- und geruchlos, in kleinen rhombischen Blättchen, die bei 65° schmelzen und in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid unzersetzt, in Alkohol nicht ohne Zersetzung sich lösen. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_7S_2O_4Cl$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Cl	15,50	15,75	15,67
S	14,02	14,07	14,12

Das Chlorür ist nur zu einem kleinen Theil unzersetzt flüchtig. Durch Wasser wird es schwer und nur in der Wärme schneller in Chlorwasserstoff und naphtylschweflige Säure zersetzt, am leichtesten durch weingeistiges Kalihydrat und durch warmen Alkohol. Durch letzteren entsteht:

Naphtylschwefligsaures Aethyloxyd, $C_4H_5, C_{20}H_7S_2O_6$. Man wählt zu dessen Bereitung auf 1 Aeq. Chlorür 2 Aeq. Alkohol und erwärmt in einem Wasserbad mit aufsteigendem Kühlrohr, destillirt dann den Weingeist ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Durch Auflösen in 2—3 Volum Aether und Hinstellen mit Thierkohle erhält man den Aether farblos. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und bleibt so bis —8° oder 10°, falls man bei seiner Darstellung die Temperatur von 50° überschritten hatte, sonst krystallisirt er bei +5 bis 12° in warzenförmigen Blättchen. Er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Destilliren unter Abscheidung von Naphthalin. In wässrigem Alkohol zersetzt er sich auch beim Kochen, in blossem Wasser kaum, ausser wenn er damit bei 150° erhitzt wird; dann entstehen als Producte Naphtalin, Schwefelsäurehydrat und Alkohol.

Naphtylthionamid, $NH_2, C_{20}H_7S_2O_4$, entsteht durch Zusammenreiben des Chlorürs mit Ammoniakflüssigkeit. Unter Erwärmung schmilzt die Masse und erstarrt zu einer hellgelben amorphen Substanz, welche man mit Wasser zerreibt und auswäscht. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Ammoniak, concentrirter Salzsäure und Eisessig. Aus Weingeist, Salzsäure und Eisessig setzt es sich in schönen mikroskopischen Krystallen ab, deren Analyse, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen gab:

			Berechnet.
C	57,58		57,96
H	4,55		4,36
N	6,64	6,36	6,77
S	15,57		15,45

Das Amid ist trocken graugelb, befeuchtet mit Ammoniak hellgelb, an der Luft wird es blassroth. Es schmilzt bei 90—100° zu einer zähen Flüssigkeit und erstarrt glasartig, stärker erhitzt zersetzt es sich, in kochendem Wasser schmilzt es ohne sich zu zerlegen. Kalihydratlösung zersetzt es sogleich in Ammoniak und naphtylschwefligsaures Kali, salpetrigsaures Kali in eine harzartige Substanz, Stickstoff und naphtylschwefligsaures Kali.

Zwei Atome Wasserstoff des Amids können noch durch andere Radicale ersetzt werden, und so erhält man z. B.:

Silbernaphtylthionamid als krystallinischen farblosen Niederschlag, $NHAgC_{20}H_7S_2O_4$, wenn eine schwach ammoniakalische Lösung des Amids mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und an der Luft einige Zeit stehen gelassen wird. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Eisessig und kann in langen Prismen gewonnen werden, die feucht am Licht violett und zuletzt schwarz werden.

Benzoylnaphtylthionamid bildet sich durch Schmelzen gleicher Aequivalente von Naphtylthionamid und Chlorbenzoyl, Auswaschen mit lauwarmem Wasser und Krystallisiren aus alkoholischer Lösung. Man erhält kurze farblose Säulen, die bei 100° schmelzen, stärker erhitzt verkohlen und durch Kalilauge in benzoësaures und naphtylschwefligsaures Salz zerfallen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Eisessig und bestehen aus $NH, C_{14}H_5O_2, C_{20}H_7S_2O_4$.

Wird ihre alkoholische Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich bei freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks ein flockiger Niederschlag von

Silber-Benzoyl-Naphtylthionamid, $NAgC_{14}H_5O_2, C_{20}H_7S_2O_4$, der sich in Alkohol ziemlich schwer löst und beim Kochen damit unter Schwärzung zersetzt. In kleinen glänzenden mikroskopischen Nadeln scheidet sich die Verbindung aus ihrer weingeistig ammoniakalischen Lösung ab, wenn diese mit ein wenig überschüssiger Essigsäure auf 30—40° erwärmt wird.

XXVI.
Ueber die Natur der Ketone.

Von
August Freund aus Kenty in Galizien.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kaiserl. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. XLI.)

Acetyläthyl.

$$\left.\begin{array}{l}C_2H_3O\\C_2H_5\end{array}\right\}$$

In einer vorläufigen Notiz habe ich einige Versuche zur Bildung der Ketone durch doppelten Austausch mitgetheilt, indem ich diesen Versuchen die Ansicht zu Grunde legte, dass die Ketone Aether der Aldehyde, also Körper seien, welche zu den Aldehyden in derselben Beziehung stehen, wie die zusammengesetzten Aether zu den Säurehydraten. Ich hatte zum Ausgangspunkt der Untersuchung die Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl gewählt und in der That einen Körper von der Zusammensetzung C_4H_8O erhalten; einer Zusammensetzung, welche den Ketonen und Aldehyden eigen ist. Diese Verbindung habe ich jetzt in etwas grösserem Maasstabe dargestellt. Zinkäthyl wurde im Wesentlichen nach Frankland's Methode dargestellt. Statt des kupfernen Apparates dienten 40 Cm. lange Röhren, von 20 Mm. Durchmesser im Lichten und 2 Mm. Wanddicke, und jede derselben wurde mit etwa 40 Grm. Jodäthyl nebst der erforderlichen Menge von Aether und Zink beschickt. Das Chloräthyl wurde aus einer mit einem Glashahn verschliessbaren Pipette tropfenweise zum Zinkäthyl gebracht und der Hals der Retorte mit einem trockenen Kölbchen, welches durch Schnee gekühlt ward, in Verbindung gebracht, um Verlust zu vermeiden.

Das Product der Einwirkung stellte eine dunkelrothe, dickliche Flüssigkeit dar, aus welcher beim Vermischen mit Wasser der grösste Theil der Verbindung in noch unreinem Zustande abgeschieden wurde; ein weiterer Theil

wurde durch Destillation der wässerigen, grösstentheils Chlorzink enthaltenden Lösung, als im Destillate obenaufschwimmende Flüssigkeit erhalten. Da diese Verbindung in Wasser zum Theil löslich ist, so fand ich es zweckmässig, das wässerige Destillat mit Chlorcalcium zu versetzen, worauf das in Lösung befindliche abgeschieden wurde.

Die Flüssigkeiten wurden durch Schütteln mit einer schwachen Kalilösung von anhängender Säure befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit zusammengestellt und endlich darüber abdestillirt. Die fractionirte Destillation wurde in einem Apparate vorgenommen, wie ihn Würtz*) zu diesem Zwecke verwendet.

Bei etwa 45° C. begann die Flüssigkeit zu sieden; als der Siedepunkt auf 74° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das zwischen 74° C. und 90° C. Uebergegangene besonders aufgefangen**). Als die erste Portion nochmals fractionirt destillirt wurde, konnte noch ein Theil einer zwischen 74° und 80° siedenden Flüssigkeit davon getrennt werden; diese wurde mit der zwischen 74° und 90° übergegangenen gemengt, und abermals fractionirt destillirt. Durch mehrere Male wiederholtes fractionirtes Destilliren, wobei immer die zwischen 74° und 85° siedenden Portionen besonders aufgefangen wurden, erhielt ich endlich eine zwischen 77,5° und 80,5° C. bei 742,1 Mm. Quecksilberdruck siedende Flüssigkeit. Diese gab bei der Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für C_4H_8O
C	65,03	65,17	66,66
H	10,94	10,99	11,11
O	24,03	23,84	22,23
	100,00	100,00	100,00

*) Lehrb. d. org. Chemie von Kolbe, Bd. I, S. 284.

**) Als Rückstand blieb noch eine geringe Menge einer dunklen ölartigen Substanz im Kölbchen zurück; da es jedoch bei nachheriger Destillation unmöglich war, daraus eine zur Analyse geeignete Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu erhalten, so konnte auch die Natur dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

Aus dem zu gering gefundenen Kohlenstoffgehalte schloss ich auf eine Verunreinigung der Substanz mit Wasser; sie wurde nochmals über scharf getrocknetem kohlensauren Kali abdestillirt. Die Analyse ergab jetzt:

C	65,06
H	10,94
O	24,00
	100,00

Da ein Vorversuch gelehrt hatte, dass diese Substanz mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirbare Verbindung eingeht, so wurde die Gesammtmenge der Substanz mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht. Sie löste sich darin unter Wärmeentwickelung und beim Erkalten gestand sie zu einer Masse äusserst kleiner Krystallblättchen. Diese wurden zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge so gut als möglich befreit, und mehrere Tage unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein kleiner Theil davon wurde zu den später anzuführenden Analysen verwendet, das übrige aber mit einer Lösung von kohlensaurem Kali destillirt. Im Destillate befanden sich zwei Schichten; die obere bestand aus dem etwas Wasser haltigen Acetyläthyl, die untere aus einer Lösung desselben in Wasser, aus welcher auf Zusatz von Chlorcalcium der grösste Theil abgeschieden wurde. Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, etwa 24 Stunden damit stehen gelassen, und hierauf darüber abdestillirt.

Bei der Destillation ging die ganze Menge der Substanz bei einem Quecksilberdruck von 737,8 Mm. zwischen 77,5° und 78° C. über. Sie stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem, an Aceton erinnernden, doch stärkeren Geruche. Davon wurde nun zur Analyse verwendet.

0,2510 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6047 Grm. Kohlensäure und 0,2497 Grm. Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von

C	65,70
H	11,05
O	23,25
	100,00

Der immer noch zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt (während der Wasserstoffgehalt mit der vorausgesetzten Zusammensetzung übereinstimmt) liess vermuthen, dass doch nur eine geringe Beimengung von Wasser, in Folge unvollständigen Trocknens, den geringen Kohlenstoffgehalt bedinge, da Wasser und eine Substanz von der Zusammensetzung C_4H_8O genau denselben procentischen Wasserstoffgehalt haben. Es wurde desshalb die Substanz nochmals mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen gelassen. Die Substanz hatte dabei kein Chlorcalcium aufgelöst. Sie wurde analysirt und ihre Dampfdichte bestimmt.

0,2595 Grm. gaben 0,6313 Grm. Kohlensäure und 0,2608 Grm. Wasser.

0,2833 Grm. gaben 0,6899 Grm. Kohlensäure und 0,2850 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden		Berechnet
C	66,36	66,43	66,66
H	11,16	11,18	11,11
O	22,48	22,39	22,23
	100,00	100,00	100,00

Demnach war die Vermuthung hinsichtlich einer Beimengung von Wasser richtig.

Die im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Verbindung dieses Körpers mit saurem schwefligsauren Natron wurde analysirt.

I. 0,7590 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6835 Grm. Kohlensäure und 0,3263 Grm. Wasser.

II. 0,6402 Grm. gaben ebenso 0,5817 Grm. Kohlensäure und 0,2735 Grm. Wasser.

III. 1,0965 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4912 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_4H_8O, NaHO, SO_2$
C	24,56	24,78	—	27,27
H	4,77	4,74	—	5,11
Na	—	—	14,48	13,07

Berücksichtigt man, dass die Verbindung nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt werden konnte, so darf es nicht befremden, dass der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu gering, hingegen der Natriumgehalt zu hoch gefunden wurde; doch geht aus den Resultaten der Analyse deutlich genug hervor, dass man es mit einer Verbindung von Acetyläthyl mit saurem schwefligsauren Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhältniss zu thun hatte. Wie lose übrigens das Acetyläthyl gebunden ist, geht daraus hervor, dass beim Erhitzen auf 100° C. die Verbindung schon Acetyläthyl und schweflige Säure abgiebt, und schliesslich nur schwefligsaures Natron mit einer kaum merklichen Spur von organischer Substanz zurückbleibt.

Zur Feststellung des Moleculargewichts vom Acetyläthyl wurde die Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt. Die folgenden Daten sind *einem* Versuche entnommen, nur für verschiedene Temperaturen beobachtet. Das zur Kalibrirung des Rohrs verwendete Maassgefäss fasst 223,7 Grm. Quecksilber von 16° C. und entspricht 31,45 Volumen der Kalibrirungstabelle.

Gewicht der angewandten Substanz in Grammen.	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung.	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Mm.	Barometerstand bei 20,6° C. in Mm.	Beobachtete Temperatur Grad C.	Gefundenes spec. Gew. des Dampfes bei 0° C. und 760 Mm. Druck.	Berechnetes spec. Gew. des Dampfes für die Formel C_4H_8O und eine Condensation auf 4 Vol.
0,2731	326,2	204,2	737,7	121,0	2,5292	2,4932
—	323,7	206,7	—	116,0	2,5289	—
—	321,6	208,8	—	112,0	2,5295	—
—	320,0	210,3	—	108,6	2,5275	—
—	317,7	212,7	—	104,5	2,5304	—
—	314,7	215,8	—	100,0	2,5394	—
—	311,8	218,7	—	95,0	2,5434	—

Aus den Analysen der Flüssigkeit, so wie der Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron, endlich aus

dem gefundenen specifischen Gewicht des Acetyläthyl-Dampfes geht hervor, dass die Formel $\Theta_4H_8\Theta$ nicht blos das Atomverhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch das Moleculargewicht ausdrückt, und dass die Substanz in der That nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acetyläthyl}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}}\ .$$

Proprionyläthyl.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}$$

In ähnlicher Weise wie das Acetyläthyl wurde auch das Propionyläthyl dargestellt. Das zur Einwirkung verwendete Chlorpropionyl war durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf reine Propionsäure dargestellt worden. Die ersten Tropfen von Chlorpropionyl bewirkten keine sichtliche Reaction, erst als das die ätherische Lösung von Zinkäthyl enthaltende Gefäss erwärmt wurde (dabei destillirte ein Theil des Aethers ab), trat eine energische Reaction ein, die jedoch im Verlaufe der Operation weniger stürmisch wurde, und, nachdem ein Theil von Chlorpropionyl schon in Wechselwirkung getreten war, bis gegen das Ende der Operation regelmässig von Statten ging. Jeder zum Zinkäthyl hineinfallende Tropfen von Chlorpropionyl bewirkte ein Zischen, ähnlich dem, welches beim Zusammenbringen von rauchender Schwefelsäure mit Wasser bemerkbar ist.

Nach beendigter Operation wurde das rohe Propionyläthyl mit Wasser abgeschieden, durch Schütteln mit schwacher Kalilauge von anhängender Säure befreit, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und hierauf destillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillationen erhielt ich eine bei 737,2 Mm. Quecksilberdruck zwischen 100^0 bis 101^0 C.*) siedende farblose Flüssigkeit, leicht beweglich,

*) Auch hier blieb bei der fractionirten Destillation ein Theil als eine bei viel höherer Temperatur siedende Flüssigkeit zurück, deren Natur nicht ermittelt werden konnte.

von angenehmem, eigenthümlichen, an Aceton erinnernden Geruche, leicht entzündlich und mit leuchtender Flamme verbrennend.

I. 0,4277 Grm. dieser Verbindung gaben mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt 1,0910 Grm. Kohlensäure und 0,4468 Grm. Wasser.

II. 0,3320 Grm. gaben ebenso 0,8482 Grm. Kohlensäure und 0,3485 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
C	69,56	69,67	69,77
H	11,60	11,66	11,63
O	18,84	18,67	18,60
	100,00	100,00	100,00

Durch Aetzkali wird diese Verbindung nicht wesentlich angegriffen, 0,3714 Grm. von dieser Substanz, nachdem sie über festem Aetzkali abdestillirt worden war, gaben bei der Verbrennung 0,9408 Grm. Kohlensäure und 0,3883 Grm. Wasser, was einer procentischen Zusammensetzung von C 69,09, H 11,62, O 19,29 entspricht.

Durch Zusammenbringen dieser Verbindung mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron habe ich keine krystallisirte Verbindung bekommen. Das auf gewöhnliche Weise, durch trockene Destillation von propionsaurem Kalk dargestellte Propion gab unter denselben Umständen, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, ebenfalls keine krystallisirbare Verbindung.

Man mag die Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Propion noch so lange schütteln, so scheidet sich doch bei ruhigem Stehen das Propion an der Oberfläche wieder ab.

Aus der Zusammensetzung geht hervor, dass auch diese Verbindung ähnlich wie das Acetyläthyl gebildet worden ist nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Zinkäthyl. Chlorpropionyl. Propionyläthyl. Chlorzink.

Acetylmethyl.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl dargestellt.

Das zur Darstellung von Zinkmethyl verwendete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise aus käuflichem, vor der Verwendung über Aetzkalk abdestillirtem Holzgeist dargestellt; das rohe Jodmethyl wurde *wiederholt* mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es hatte einen constanten Siedepunkt von 43° C. *)

Etwa 316 Grm. dieses Jodmethyls wurden mit dem gleichen Vol. alkoholfreien Aethers gemischt, mit wasserfreier Phosphorsäure einige Zeit geschüttelt, hierauf in 9 Röhren, deren jede etwa 80 Grm. von granulirtem Zink enthielt, vertheilt; dieselben wurden zugeschmolzen und darauf durch etwa 12 Stunden im Oelbade auf 130° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war die Einwirkung beendigt, das Jodmethyl in Zinkmethyl umgewandelt und der flüssige Inhalt der Röhren durch aufgelöstes Jodzink dickflüssig geworden. Die Röhren wurden nun geöffnet (hierbei entwich eine bedeutendere Menge von Gas, als bei Darstellung des Zinkäthyls), und deren Inhalt in ein Kölbchen abdestillirt, in welchem dann das unreine Zinkmethyl (Gemenge von Zinkmethyl, Aether und dem allenfalls der Einwirkung des Zinks entgangenen Jodmethyl) fractionirt destillirt wurde.

---

*) Bekanntlich ist der käufliche Holzgeist oft mit Aceton verunreinigt; da jedoch dasselbe in Wasser löslich ist, so hätte es, im Falle dass ein Theil davon durch Jodwasserstoff nicht verändert worden wäre, durch das wiederholte Waschen des Jodmethyls, wenigstens bis auf unbedeutende Spuren in Lösung gehen müssen; in dieser Meinung bestärkte mich auch der constante Siedepunkt des Jodmethyls.

Nach Kane wird das Aceton durch Jodwasserstoff in Mesityljodür C_3H_5J, nack Friedel in Jodmethyl umgewandelt; beide Angaben der genannten Chemiker bedürfen übrigens der Bestätigung,

Es wurden zwei Portionen aufgefangen, die erste bestand verhältnissmässig aus weniger Zinkmethyl und mehr Aether, die zweite war das reinere Zinkmethyl mit nur wenig Aether. Mit dieser letzteren, reineren Portion wurde zuerst Chloracetyl zusammengebracht und dasselbe aus einer Glashahn-Pipette tropfenweise zum Zinkmethyl zufliessen gelassen.*) Die ersten Tropfen schienen ganz ruhig einzuwirken; mit einem Male wurde jedoch die Reaction stürmisch und der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich bis zum Sieden; es wurde alsdann der Zufluss von Chloracetyl unterbrochen, und erst dann wurden wieder neue Mengen zufliessen gelassen, als die erste stürmische Reaction vorüber war. Nachdem auf diese Art eine gewisse Menge von Chloracetyl mit dem Zinkmethyl in Wechselwirkung getreten war, verlief die Reaction ruhiger, bis endlich keine Einwirkung mehr stattfand und mit dem Zufluss von Chloracetyl innegehalten wurde. Das während der Reaction in reichlicher Menge sich entwickelnde Gas wurde aufgefangen, die Kohlensäure durch Aetzkali, der Aetherdampf durch rauchende Schwefelsäure absorbirt, und hierauf das rückständige Gas eudiometrisch analysirt. Das Resultat der Analyse wird später angeführt werden.

Die erhaltene schwer bewegliche dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und der Destillation unterworfen. Im Destillate fanden sich zwei Schichten vor, die untere, eine Lösung von Acetylmethyl in Wasser, wurde mit einer hinreichenden Menge von Chlorcalcium versetzt und hierauf aus dem Wasserbade abdestillirt. Die obenaufschwimmende, gelblich gefärbte, mit

---

da Ersterer sein Mesityljodür nicht analysirt, Letzterer aber die Resultate seiner Arbeit (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 388) später als zweifelhaft betrachtete, indem sich sein verwendetes Aceton als unrein erwies.

*) Mit dem Zufliessenlassen von Chloracetyl, eben sowohl bei dieser, wie auch den vorigen Reactionen, muss grosse Vorsicht empfohlen werden, indem es oft geschieht, dass die ersten Tropfen entweder gar nicht oder doch ganz ruhig einzuwirken scheinen, plötzlich aber eine so stürmische Reaction eintritt, dass man eine Explosion des Apparates fürchten muss.

Wasser nicht mischbare Flüssigkeit war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so dass damit die zur Ermittelung ihrer Natur erforderlichen Versuche nicht angestellt werden konnten.

Mit der zuerst aufgefangenen, mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion wurde in derselben Weise verfahren, wie im Vorhergehenden erwähnt worden war,*) nur musste hierbei die Reaction erst durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden; nachdem aber die Reaction einmal begonnen hatte, war äussere Erwärmung nicht mehr nöthig.

Da es schien, als würde die rothe Färbung, indem solche immer erst gegen das Ende der Operation wahrgenommen wurde, durch einen Ueberschuss von Chloracetyl bedingt, so wurde aus dem Kölbchen von Zeit zu Zeit eine kleine Probe mit Wasser zusammengebracht, um zu sehen ob noch unzersetztes Zinkmethyl (durch Bildung von Zinkoxyd bemerkbar) zugegen war. Allein selbst bei einem Ueberschuss von Zinkmethyl trat schon rothe Färbung ein.

Nach beendigter Einwirkung, während welcher dieselbe Gasentwicklung stattfand, wurde das Product der Einwirkung vor dem Vermischen mit Wasser, im Wasserbade destillirt. Die erhaltene ätherische Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge von Acetylmethyl, welche davon durch Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron in Form einer krystallisirten Verbindung getrennt werden konnte. Der bei der vorerwähnten Destillation gebliebene Rückstand wurde hierauf mit Wasser vermischt und im Oelbade destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, die wässerige wurde in

*) Es muss bemerkt werden, dass bei Behandlung der, verhältnissmässig mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion eine grössere Ausbeute an Acetylmethyl erhalten wurde, als bei jener von Aether grösstentheils befreiten; es mag diess daher rühren, dass bei Anwesenheit von mehr Aether die Einwirkung weniger stürmisch ist, und somit auch nicht so leicht weitergreifende Zersetzungen eintreten können.

derselben Weise behandelt wie die vorerwähnte bei der ersten Einwirkung erhaltene, die obenauf schwimmende aber aus denselben Gründen wie oben erwähnt, unberücksichtigt gelassen.

Beide, immer noch etwas Wasser haltende Portionen von Acetylmethyl wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Acetylmethyl begann bei 55° C. zu sieden und bei 63° C. war alles herübergegangen. Es wurde in zwei getrennten Portionen aufgefangen: die erste zwischen 55° und 56° C. und 729,7 Mm. Quecksilberdruck siedende Portion machte den grösseren, die zweite zwischen 56° und 63° C. aufgefangene den kleineren Theil aus. Bei der Analyse zeigten beide die gleiche Zusammensetzung und der höhere Siedepunkt der zweiten Portion dürfte durch Ueberhitzung des Dampfes bedingt worden sein. Die mit I. bezeichnete Analyse wurde mit einem zwischen 55° und 56° C., die mit II. bezeichnete mit einem zwischen 56° und 63° C. aufgefangenen Theil vorgenommen.

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	C_3H_6O
C	61,11	61,34	62,07
H	10,45	10,34	10,34
O	28,44	28,32	27,59
	100,00	100,00	100,00

Da beide Analysen mit der theoretischen Formel nicht gut übereinstimmen, so musste ich glauben, dass die analysirten Substanzen entweder noch nicht vollends entwässert oder mit einer Flüssigkeit von niedrigerem Kohlenstoffgehalt verunreinigt waren. Die zwischen 55° und 56° C. siedende Portion von Acetylmethyl wurde mit kleinen Kügelchen von geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen gelassen, und da Chlorcalcium in Lösung nicht gegangen war, in Kügelchen gefüllt, und diese für die Analysen III und IV, so wie für die später anzuführende Dampfdichte-Bestimmung verwendet.

III. 0,2481 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5617 Grm. Kohlensäure und 0,2347 Grm. Wasser.

IV. 0,2582 Grm. gaben 0,5842 Grm. Kohlensäure und 0,2440 Grm. Wasser, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von:

	III.	IV.
C	61,75	61,70
H	10,51	10,50
O	27,74	27,80
	100,00	100,00

Die Resultate dieser letzten zwei Analysen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung gut überein und rechtfertigen somit die Voraussetzung, dass den früher analysirten Substanzen noch Wasser beigemengt war.

Die zwischen 56° und 63° C. übergegangene Portion von Acetylmethyl wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht; sie löste sich darin unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und nach dem Erkalten schieden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus, welche zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge wiederholt abgepresst, hierauf über Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe so lange, bis keine Gewichtsabnahme wahrnehmbar war, gestellt, und darauf analysirt wurden.

I. 0,9262 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7046 Grm. Kohlensäure und 0,3400 Grm. Wasser.

II. 0,9485 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4530 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus folgt:

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$\mathrm{C_3H_6O}$NaHOSO$_2$
C	20,75	—	22,22
H	4,08	—	4,32
NaO	—	20,85	19,13

Berücksichtigt man die allein anwendbare Methode zur Reinigung so leicht zerleglicher Verbindungen, wie die der Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien, so darf es nicht befremden, dass die Resultate der Analyse mit der Theorie nicht besser übereinstimmen, doch charakterisiren sie die analysirte Substanz hinlänglich als eine

Verbindung von Acetylmethyl mit saurem schwefligsauren Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhältnisse.

Zur Feststellung des Moleculargewichtes des Acetylmethyls wurde die Dampfdichte nach Gay-Lussac bestimmt. Auch hier sind die angeführten Daten einem Versuche entnommen.

Gew. der angewandten Substanz in Grammen	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Mm.	Barometerstand bei 19,6° C. in Mm.	Beobachtete Temperatur 0C.	Gefundenes spec. Gew. d. Dampfes b. 0° C. u. 760 Mm Druck	Berechnetes spec. Gew. d. Dampfes für die Formel C_3H_6O und eine Condensation auf 4 Vol.
0,2803	360,5	170,4	739,1	95,0	2,063	2,008
—	358,2	172,9	—	91,0	2,064	—
—	354,9	176,2	—	87,5	2,075	—
—	353,8	177,2	—	85,5	2,073	—
—	351,6	179,2	—	81,5	2,071	—

Aus den angeführten Analysen der Flüssigkeit und ihrer Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron, so wie aus der Dampfdichte derselben ist ersichtlich, dass die untersuchte Substanz Acetylmethyl war.

Es könnte jedoch der Einwurf gemacht werden, dass das zur Darstellung verwendete Jodmethyl, ungeachtet der auf die Reinigung desselben verwendeten Sorgfalt und des constanten Siedepunktes, wenn nicht mit Aceton, welches in seinen Eigenschaften mit dem im Vorhergehenden untersuchten und beschriebenen Acetylmethyl vollkommen übereinstimmt, so doch möglicher Weise mit einem Derivate des Acetons, welches unter diesen Umständen zu Aceton regenerirt worden sein konnte, verunreinigt war.

Um diesem Einwurfe zu begegnen, wurde derselbe Versuch der Darstellung mit chemisch reinem, aus oxalsaurem Methyläther dargestelltem Methylalkohol angestellt.

Das dargestellte Jodmethyl,*) dessen Siedepunkt bei einem Quecksilberdruck von 735,9 Mm. zu 41,7° C. constant gefunden worden war, wurde analysirt und erwies sich, wie aus der im Nachfolgenden angeführten Analyse ersichtlich ist, als vollkommen rein.

0,8231 Grm. gaben mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0,2513 Grm. Kohlensäure und 0,1591 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
		CH_3J
C	8,33	8,45
H	2,15	2,11

Dieses Jodmethyl wurde auf bereits erwähnte Weise in Zinkmethyl umgewandelt und das Zinkmethyl wurde darauf mit Chloracetyl in Wechselwirkung gebracht. Es wurde auch unter diesen Umständen eine, mit der im Vorhergehenden beschriebenen vollkommen identische, durch den dem Aceton eigenen Geruch, Löslichkeit in Wasser nach allen Verhältnissen, so wie durch die Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron charakterisirte Substanz erhalten, so dass kein Zweifel mehr obwalten kann, dass das Acetylmethyl, ähnlich dem Acetyl- und Propionyläthyl, gebildet wird wie folgt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}$$

Zinkmethyl. Chloracetyl. Acetylmethyl. Chlorzink.

Das bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl gebildete Gas wurde nach Absorption der Kohlensäure, der Spuren von Sauerstoff, welche allenfalls beigemengt sein konnten und des Aetherdampfes, in's Eudiometer gebracht und analysirt.

*) Bei Anwendung von chemisch reinem Holzgeist thut man besser, mehr Jod anzuwenden als in den Lehrbüchern angegeben wird. Ich habe nahezu die theoretische Menge ven Jod genommen.

	Vol., corrigirt bezüglich d. Kalibrirung und des Miniscus	Druck in Metern	Temperatur Grad C.	Reducirtes Vol. auf 0° u. 1 Met. Druck
Angewandtes Gas (feucht)	92,7	0,1732	18,7	13,64
Nach Zusatz von Luft (feucht)	401,4	0,4827	18,8	175,23
Nach Zusatz von Sauerstoff (feucht)	435,5	0,5181	18,1	205,32
Nach der Explosion (feucht)	408,7	0,4917	18,5	182,16
Nach Absorption der Kohlensäure	393,6	0,4628	18,8	170,42
Nach Zusatz von Wasserstoff	590,1	0,6555	18,6	362,09
Nach der Explosion	478,7	0,5438	19,6	242,89

Contraction = 23,16 Vol.
Gebildete Kohlens. = 11,54 „
Verbraucht. Sauerst. = 24,23 „

Unter der Voraussetzung, dass der brennbare Theil des Gasgemisches reiner Methylwasserstoff gewesen wäre, hätten auf 23,16 Vol. Contraction 11,58 Vol. Kohlensäure gebildet werden müssen und wären 23,16 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung erforderlich gewesen. Die erhaltenen Zahlen stimmen so nahe mit der gemachten Annahme, dass der Schluss, das bei der Reaction gebildete brennbare Gas sei Methylwasserstoff gewesen, gerechtfertigt erscheint.

Es scheint, dass das Auftreten von Methylwasserstoff einer Nebenzersetzung seinen Ursprung verdankt, und mit der Bildung jener mit Wasser nicht mischbaren Substanz zusammenhängt.

Wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl und Chlorpropionyl auf Zinkäthyl ein Gas, welches mit dem Auftreten jener schwerer flüchtigen Substanzen im Zusammenhange stehen dürfte. Ich vermuthe, dass dieses Gas Aethylwasserstoff sein würde, doch bin ich erst später (bei Darstellung des Acetylmethyls) darauf aufmerksam geworden, und es hat mir an Material gefehlt, um die Versuche zu wiederholen.

Benzoyläthyl.

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_2H_5\end{array}\right\}$$

Bringt man Chlorbenzoyl zu reinem Zinkäthyl (auf eine ätherische Lösung des Letzteren scheint es nicht einzuwirken) so erhält man nach dem Vermischen des Einwirkungsproductes mit Wasser, als obenauf schwimmende Schichte, eine mit Wasser nicht mischbare, gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmen, an Benzoëäther und die Blüthen der wilden Kastanie erinnerndem Geruche, starkem Lichtbrechungsvermögen, entzündlich und mit leuchtender stark russender Flamme verbrennend. Der Siedepunkt wurde um 117° C. gefunden.

Da jedoch die Substanz nicht vollkommen rein war, wie die im Nachfolgenden angeführten Analysen ersichtlich machen, und einen um etwa 70° C. niedrigeren Siedepunkt hatte, als das von Friedel *) dargestellte, um 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger enthaltende Benzoylmethyl, so wäre der Versuch in grösserem Maasstabe zu wiederholen. Ich hatte nur über eine äusserst geringe Menge von Substanz zu verfügen und konnte somit an eine Reindarstellung nicht denken, doch geht aus den angeführten Analysen zur Genüge hervor, dass unter diesen Umständen Benzoyläthyl gebildet wird.

I. 0,3311 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,9660 Grm. Kohlensäure und 0,2422 Grm. Wasser.

II. 0,3122 Grm. gaben ebenso 0,9138 Grm. Kohlensäure und 0,2280 Grm. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{10}O$
C	79,56	79,82	80,60
H	8,13	8,11	7,46
O	12,31	12,07	11,94

*) Compt. rend. XLV, 1013.

Aus dieser Untersuchung geht unzweifelhaft hervor, dass durch Wechselwirkung von Chloracetyl und Zinkmethyl, das gewöhnliche Aceton, durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkäthyl Propion gebildet wird.

Die analoge Bildungsweise und die Eigenschaften des Acetyläthyls charakterisiren auch diesen Körper als Keton, ein Gleiches gilt auch vom Benzoyläthyl, und es geht daraus hervor, dass der Begriff der Ketone nicht bloss auf jene Körper, welche aus der Ameisensäure-Reihe hervorgehen, anwendbar ist.

Die Existenz dieses letzteren Körpers ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Anschauungsweise, vermöge welcher das Benzophenon in die Reihe der wahren Ketone gehört.

Die Siedepunkte der drei ersten Verbindungen, so wie die Siedepunkte der ihnen dem Kohlenstoffgehalte nach zunächst stehenden Ketone deuten auf eine constante Zunahme derselben, um circa 22° C. für einen Zuwachs von $\text{Ȼ}H_2$, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

Siedepunkt:

Aceton (Acetylmethyl) $\text{Ȼ}_3H_6\Theta$ 56,3° C. bei 760 Mm. Kopp; 55°—56° C. bei 729,7 Mm. Freund.

Acetyläthyl $\text{Ȼ}_4H_8\Theta$ 77,5°—78° C. bei 737,8 Mm. Freund.

Propion (Propionäthyl) $\text{Ȼ}_5H_{10}\Theta$ 100° C. bei? Mm. Morley; 100°—101° C. bei 737,2 Mm. Freund.

Valerylmethyl? $\text{Ȼ}_6H_{12}\Theta$ 120° C. bei? Mm. Williamson.

Butyron (Butyrylpropyl?) $\text{Ȼ}_7H_{14}\Theta$ 144° C. bei? Mm. Chancel.

Die Siedepunkte des grössten Theils der sonst noch als Ketone beschriebenen Verbindungen zeigen so grosse Abweichungen von dieser Regel, dass nur von einer wiederholten Untersuchung dieser Körper und ihrer Darstel-

lung nach der in dieser Abhandlung auseinandergesetzten Weise eine Aufklärung über diese Regellosigkeit zu erwarten ist.

XXVII.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

Prof. C. F. Schönbein in Basel.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur völlig gleichgiltig gegen das Ammoniak, während unter den gleichen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxydirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen frühern Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohres auch der gewöhnliche Sauerstoff befähigt, die Elemente des Ammoniaks schon in der Kälte zu oxydiren und mit dessen Stickstoff salpetrige Säure zu erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höhern Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxydation des Ammoniaks, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen. *) Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxyde des Kupfers,

*) Diess. Journ. LXX, 131.

wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxydul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxydul in kaustischem Ammoniak sich löse und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammengebracht, sich rasch bläue, welche Farbenveränderung man natürlich der Oxydation des gelösten Oxydules zu Oxyd zuschrieb und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxydammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass, abgeschlossen von der Luft, das reine Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak unlöslich ist, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxydammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Giebt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxydammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxydulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxydulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd wird auch ein Theil des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure oxydirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem gebildeten Kupferoxyd zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung näheres angebe, sei noch bemerkt, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrigsauren Salze giebt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das tiefste gebläuet wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht aufeinanderein wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure z. B. von SO_3, unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxydul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxydirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxydules mit 30 bis 40 Grammen kaustischen Ammoniaks zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen aufeinander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hülfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang aufeinander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuete Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxyd getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt.

1. Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft er.

2. Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er rothbraune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.

3. Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, entfärbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganat-Lösung augenblicklich.

4. Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5. Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das allertiefste.

6. Die gleiche Lösung vermischt mit einer Eisenoxydullösung färbt sich sofort tiefbraun.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten daran zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrigsaures Salz enthalte und beweisen somit auch, dass unter dem Einflusse des Kupferoxydules der neutrale Sauerstoff bestimmt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure zu oxydiren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf das in Ammoniak gelöste Kupferoxydul salpetrigsaures Kupferoxydammoniak entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnten Umständen erfolgenden Nitritbildung auf folgende Weise überzeugen.

Man feuchte Kupferoxydul mit kaustischem Ammoniak auf einem Uhrschälchen an und bedecke letzteres mit einem andern gleichen Schälchen, dessen concave und nach unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt worden. Hat man das obere Schälchen auf dem untern nur 10—12 Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeuchteten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige darauf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters beim Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das tiefste gebläut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches desshalb auch zu einem Collegienversuch benützt werden kann. Man benetze einige Gramme Kupferoxydules mit kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläschchen, hänge darin einen mit Wasser befeuchteten Streifen Ozonpapieres auf und verschliesse das Gefäss. Unter diesen Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8—10 Minuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, dass er, in stark mit Wasser verdünnte SO_3 getaucht, sofort auf das tiefste sich bläuet.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxydules mit starkem kaustischen Ammoniak in einem O-haltigen Gefässe, so tritt bald eine schwache Erwärmung des Gemenges ein und kommen weissliche Nebel zum Vorschein,

welche vom verflüchtigten Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_3 getränkter Streifen Ozonpapieres in einer solchen Flasche sofort sich bläuet.

Kupferoxyd. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxyd auf, wie lange auch beide Materien mit einander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxyd und O längere Zeit z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Mengen Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxydul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmähliche Bläuung des mit Kupferoxyd und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniaks mit der Bildung eines Nitrites auf das innigste zusammenhängt und beweisen somit, dass auch das Kupferoxyd diesen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxydul bewerkstelliget wird.

Kohlensaures Kupferoxyd. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3

übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläuet. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hievon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxyd noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks anzuregen und zwar in einem noch höhern Grade, als es dem freien Kupferoxyde zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxydes in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxyd thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxyd im flüssigen, das freie Oxyd im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxyde, wie auch das kohlensaure Kupferoxyd, das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniaks zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure d. h. eines Nitritkupferdoppelsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks immer nur bis zu NO_3 nnd nicht bis zu NO_5 oxydirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein und vielleicht darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehen möchte.

Wenn die Ergebnisse der neuern Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine

wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die nähern Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, wesshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittellung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was, wie ich hoffe, auch demnächst geschehen soll.

XXVIII.
Verbindungen von Aluminium mit Metallen.

Nachstehende Verbindungen hat Michel auf Wöhler's Veranlassung dargestellt (Ann. der Chem. u. Pharm. CXV, 102.)

Wolfram-Aluminium. Eisengraues krystallinisches Pulver, unter dem sich lange rhombische Prismen befinden. Sehr hart und spröde. Spec. Gew. = 5,58. Von kalten concentrirten Säuren nicht angreifbar, durch heisse Salpetersäure oxydirt. Heisse Salzsäure löst sie mit dunkelbrauner Farbe. Heisse Natronlauge zieht alles Aluminium aus. Zusammensetzung: Al_4W. Darstellung: durch Zusammenschmelzen von 15 Grm. Wolframsäure mit 30 Grm. Kryolith, 30 Grm. Chlorkalium-Natrium, 15 Grm. Aluminium. Der Regulus wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Aluminium auszuziehen.

Molybdän-Aluminium. Mikroskopische eisengraue rhombische Prismen, die an der Luft geglüht stahlblau anlaufen, von heisser Salpetersäure und Salzsäure leicht gelöst werden. Zusammensetzung: Al_4Mo. Darstellung: Molybdänsäure wird in Flussäure gelöst, zur Trockne verdampft und mit Kryolith, Aluminium und Chloralkalien wie vorher geschmolzen. Dem Regulus wird zuerst durch Natronlauge

der Aluminiumüberschuss und dann durch Salpetersäure der schwarze Ueberzug von Molybdän entzogen.

Mangan-Aluminium. Dunkelgraues Krystallpulver von mikroskopischen quadratischen Prismen. Spec. Gew. 3,402. Unlöslich in kalter, löslich in heisser concentrirter Salpetersäure, auch in heisser Salzsäure. Verdünnte Natronlauge zieht das Aluminium aus. Zusammensetzung $MnAl_3$. Darstellung: man schmilzt 10 Grm. wasserfreies Manganchlorür mit 15 Grm. Alumin und 30 Grm. Chloralkalien zusammen und legt den Regulus in verdünnte Salzsäure.

Eisen-Aluminium. Wenn 10 Grm. Alumin mit 5 Grm. Eisenchlorür und 20 Grm. Chloralkalien geschmolzen werden, so bildet sich ein krystallinischer Regulus, der leicht in Salzsäure gelöst wird und durch Natronlauge alles Alumin verliert. In sehr verdünnter Salzsäure hinterlässt er eisengraue sechsseitige Prismen, die am nächsten nach der Formel $FeAl_2$ zusammengesetzt, aber nicht constant zu erhalten sind.

Nickel-Aluminium. Grosse zinnweisse Krystallblätter von 3,647 spec. Gew. Nicht löslich in verdünnter, leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Giebt beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas das Aluminium ab. Zusammensetzung: $NiAl_6$. Darstellung: 8 Grm. Alumin, 3 Grm. Nickelchlorür und 20 Grm. Chloralkalien werden geschmolzen und das Product mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Titan-Aluminium, in quadratischen mikroskopischen Tafeln erhalten, verwandelt sich in erhitztem Chlorwasserstoff unter Feuererscheinung in die Chloride. Zusammensetzung Al_2Ti.

XXIX.
Ueber die Legirungen des Kupfers und Zinks.

Die Ansicht mehrerer Chemiker, dass zwischen diesen beiden Metallen Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen existiren, theilte auch F. H. Storer bei Beginn seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand (*Mem. of the Amer. Acad. Vol. VIII.* Cambridge 1860). Nach Beendigung derselben ist er aber zu dem Resultat gelangt, dass die beiden Metalle nur *isomorphe Mischungen* bilden, welche alle fähig sind zu krystallisiren vom Kupfer mit Spuren von Zink herab bis zu Legirungen, die 30 oder weniger p.C. Kupfer enthalten. Bei dieser Annahme muss der Verf. natürlich von der Ansicht ausgehen, dass Kupfer und Zink demselben Krystallsystem angehören, und zwar dem regulären. Für das Kupfer ist diess auch nicht zweifelhaft, aber für das Zink existirt als Beweismittel dafür nur die Beobachtung von Nicklès, welche G. Rose (s. dies. Journ. LV, 292) bekanntlich angezweifelt hat. Indessen diese Einwürfe Rose's betrachtet der Verf. als nicht stichhaltig und den besten Beleg für den Isomorphismus beider Metalle findet er gerade in seinen eignen Beobachtungen, die constant die Form des Oktaëders nachweisen, wie man auch die Mischungsbestandtheile variirt hatte. Die hexagonale Form des Zinks nach Nöggerath und Rose scheint im Gegentheil dem Verf. verdächtig, da sehr kleine Beimengungen des Zinks nach Cooke (s. dies. Journ. LXXX, 411) dieses Metall zur Ausscheidung in anderer Krystallform z. B. in rhombischen Prismen veranlassen und eine Analyse von Nöggerath's hexagonalen Zinkkrystallen ist nicht angeführt. Für seine Ansicht beruft sich übrigens der Verf. auf G. Rose's jüngste Mittheilung der Krystallform der sogenannten Mengepresse, vorausgesetzt, dass diese wirklich als eine Mischung von Zink und Kupfer sich ausweisen sollten. Den wahren Beweis findet er aber nur in seinen Versuchen, welche das Zusammenschmelzen

in allen möglichen Verhältnissen (bis 26 p.C. Kupfergehalt) bei stets gleicher Krystallform des Schmelzpunkts constatiren*).

Die Darstellung der verschiedenen Legirungen geschah auf folgende Arten. Bei nur geringem Gehalt an Zink wurde letzteres granulirt in das geschmolzene Kupfer eingetragen und zwar in kleinen Mengen und nach jedesmaliger vollständiger Durchrührung. Bei einem Zinkgehalt von 50 p.C. und mehr musste man beide für sich schmelzen und das Zink durch eine kleine Oeffnung in den verschlossenen Tiegel, welcher das Kupfer geschmolzen enthielt, eingiessen; dabei ist solch eine heftige Einwirkung, dass anfangs Kügelchen der geschmolzenen Masse herumgeschleudert werden. Jedesmal wurde die geschmolzene mit einem Seifensteinspatel gut umgerührte Masse so weit erkalten gelassen, bis sie oberflächlich eine Kruste bekommen, dann diese durchbohrt und der noch flüssige Inhalt ausgegossen. Den im Tiegel rückständigen Regulus sägte man durch, und von seinen Wänden entnahm man mittelst eines Hartmeisels die zur Analyse erforderlichen Krystalle. Die Ausgussmassen wurden ebenfalls analysirt. Die Gewichte der dargestellten Legirungen wechselten zwischen 2 und 6 Pfund. Die besten Krystalle bilden sich in den Legirungen mit zwischen 80 und 45 p.C. Kupfer, während die zinkreicheren beim Erkalten leicht teigig werden. Inzwischen krystallisiren noch die Mischungen mit 70 p.C. Zink, und der Verf. zweifelt nicht, dass auch die noch zinkreicheren es thun werden.

Die Krystalle waren sämmtlich langgezogene Oktaëder mit abgerundeten Ecken, parallel der Axe mit einander vereinigt, viele gleichsam in einander geschachtelt, und darum erschienen die Flächen sehr gestreift. Die Krystalle waren desshalb nicht messbar, obwohl einige von ½ Zoll Länge sich darboten. (Der Verf. giebt im Original Zeichnungen solcher Drusen.) Cr. Calvert und Johnson be-

---

*) Es scheint jedoch, als ob die besten Beweisstücke nicht gut zu erlangen gewesen, und diese würden Zink mit nur wenigen Procenten Kupfer gewesen sein. D. Red.

schrieben die Legirung gleicher Aequivalente Zink und Kupfer als Prismen, diese sind indess nach dem Verf. nichts anderes als viele an einander gereihte Oktaëder, ähnlich wie sie Salmiak bildet. Daher die fasrige Textur nicht nur dieser, sondern auch aller derjenigen Legirungen deren Kupfergehalt zwischen 58 und 43 p.C. liegt.

Die tabellarische Uebersicht der Resultate von 40 Analysen weist aus, dass der Kupfergehalt, welcher in die Legirung gegeben wurde, mit Berücksichtigung der leichten Verflüchtigung des Zinks, sowohl in den Krystallen wie in der ausgegossenen Masse fast ganz genau wieder und zwar in beiden gleich gross gefunden wurde. Die kleinen Differenzen von 1 p.C. sind wohl Beobachtungsfehler, denn der Verf. bediente sich als Analytiker einer nicht sehr genauen Methode, nämlich das Kupfer aus der rein schwefelsauren Lösung durch Eisen niederzuschlagen und im Wasserstoff geglüht zu wägen. Die Vorsichtsmaassregeln, welche er dabei beobachtete, sind im Original umständlich beschrieben und wir verweisen darauf.

Unter den mannichfachen Legirungen ist eine, die in grossem Maasstabe technische Anwendung findet, das ist Muntz's gelbes Schiffsbekleidungsmetall, auch hämmerbares Messing genannt. Dieses Gemisch zeichnet sich vor allen übrigen durch seinen Bruch aus. Es ist nicht fasrig und krystallinisch, sondern homogen und übertrifft alle anderen Messingarten an Dauerhaftigkeit und leichter Bearbeitbarkeit, muss aber auch mit besonderer Sorgfalt dargestellt werden. Denn seine Zusammensetzung aus 60 p.C. Kupfer und 40 p.C. Zink ist in so nahem Zusammenhang mit jenen Eigenschaften, dass Schwankungen innerhalb weniger Procente der Metalle eine Legirung mit ganz anderen Eigenschaften liefern. Es wird daher bei der Anfertigung dieser Legirung von den Giessern der letzte Antheil Zink allmählich in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedem Zusatz eine kleine Probe gegossen, die man auf dem Amboss zerschlägt und auf den Bruch untersucht. Die fragliche Legirung ist gleichmässig, sie mag langsam oder schnell erkaltet sein, sie bedarf aber vor dem Ausguss sehr hoher Temperatur. Sie kann heiss

oder kalt ausgewalzt oder gehämmert werden, ohne zu bersten; während Legirungen mit etwas mehr Kupfergehalt nur bei hoher Temperatur und nur schwierig ohne Kantenrisse walzbar sind.

Die heftige Einwirkung bei der Vereinigung des Zinks und Kupfers in gewissen Verhältnissen, in welcher man natürlicher Weise den Act einer chemischen Verbindung zu sehen geneigt ist, betrachtet der Verf. nicht so. Er kann nicht annehmen, dass aus der Legirung, wenn sie eine chemische Verbindung wäre, das Zink so leicht im Wasserstoffstrom abdestillirt werden könnte, was doch der Fall ist. (Dieser Einwand ist schwerlich stichhaltig, denn das krystallisirte Natriumamalgam verliert sein Quecksilber in der Destillationshitze leicht. D. Red.)

Schliesslich theilt der Verf. eine Anzahl genauer Beobachtungen über die Farbennuancen der untersuchten Legirungen mit, rücksichtlich welcher wir auf das Original verweisen müssen.

XXX.

Ueber die Beimengungen des käuflichen Zinks und den in Säuren unlöslichen Rückstand desselben.

Um die bis jetzt gemachten Angaben über die Unreinigkeiten des käuflichen Zinks und die oft widersprechenden Behauptungen über eine und dieselbe Beimischung zu prüfen, haben Ch. W. Eliot und F. H. Storer eine Anzahl Zinksorten des Handels einer genauen Analyse unterworfen (*Memoirs of the Amer. Acad. of Arts and Scienc. New. Ser. VIII*, 57). Die Verf. sind zu dem Schluss gelangt, dass viele derjenigen Stoffe, welche als eine gemeinhin vorkommende Verunreinigung des Zinks betrachtet werden, nur in wenigen Zinksorten und dann nur zufällig sich

finden, während andere zwar zu den häufiger, aber theilweis in sehr geringer Menge auftretenden Beimengungen zu zählen sind.

Die von den Verf. analysirten Zinksorten des Handels waren:

1. Schlesisches Zink
2. Belgisches Zink von der Vieille Montagne
3. New-Jersey-Zink (amerikanisch.)

(1.–3.: in Blöcken durch Revere aus Boston erhalten.)

4. Pennsylvanisches Zink aus der Manufactur der *Pennsylv.* u. *Lehigh Works*, Bethlehem.
5. Vieille Montagne Zink, wie es die Münze der vereinigten Staaten benutzt.
6. *Zinc pur* von Rousseau *frères* in Paris.
7. Zinkblech aus Berlin, unbekannten Ursprungs.

Englische Zinke authentischen Ursp.:

8. aus Wrexham in Nord-Wales.
9. aus d. Königl. Minen, Neath, Glamorganshire.
10. aus Dillwyn u. Co. Hütten, Swansea.
11. aus Vivian's Hütten, Swansea.

Wir wollen die verunreinigenden Metalle in der Reihenfolge besprechen, wie sie die Verf. gewählt haben, und die Methode der Analysen für dieselben dabei anführen. Voran schicken wir eine Tabelle mit den Resultaten der quantitativen Ermittelungen. Die Zahlen unter der Rubrik Sorte des Zinks beziehen sich auf die obige Aufzählung.

Procentiger Gehalt.

Sorte des Zinks.	Kupfer.	Blei.	Eisen.	Cd u. Sn*).	
1.	0	1,46		0,0546	Kein Zinn od. nur unsichere Spuren.
2.	0	0,292		0,0281	Deutl. Flittern, wahrscheinl. Zinn.
3.	0,1298	0,079	0,209	0,4471	Reichliche Zinnflittern, reagirten auf $AuCl_3$.
4.	0	0,000			
5.	0	0,494	0,057	0,0098	Kein Zinn.
6.	0	0,106		0,0406	Schwache Spuren Zinn.
7.	0	1,297	0,0611	0,0178	Deutl. Flittern, wahrscheinl. Zinn.
8.	0	1,192		0,0070	Kein Zinn.
9.	0	0,823		0,0041	Unsichere Spur Zinn.
10.	0	1,661		0,0035	Schwache Spuren Zinn.
11.	0	1,516		0,0285	Deutl. Zinnflittern, reagirten auf $AuCl_3$.

*) Die in dieser Columne aufgeführten Zahlen bezeichnen einen mit Salpetersäure geglühten Rückstand, der mittelst Schwefelwasser-

Blei. Dieses Metall ist wohl eine Beimengung fast aller Zinksorten und nur im pennsylvanischen fand es sich nicht. — Die Bestimmung des Bleis geschah folgendermaassen: Das zu untersuchende Zink wurde in verdünnter mit Bleisulfat gesättigter Schwefelsäure gelöst, welche durch Verdünnung der käuflichen concentrirten mit dem vierfachen (Gewicht oder Volum?) Wasser bereitet und vom Bodensatz abgegossen war. Man wählte diesen Weg, um die Lösung des schwefelsauren Bleioxyds in der Säure zu verhüten, und dass eine solche Säure kein Bleisulfat löst, davon überzeugten sich die Verf. direct. [Aber dass sie nicht die Besorgniss hatten, es möchte eine mit dem Bleisulfat angeschwängerte Säure bei der Digestion mit Zink ihren Bleigehalt als Metall verlieren, ist auffallend. D. Red.] Das nach der Lösung des Zinks ausgeschiedene Blei wurde von dem schwefelsauren Zink durch Abgiessen befreit, mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne gedampft und mit der Zinklösung und derselben verdünnten Schwefelsäure gewaschen, schliesslich auf einem gewogenen Filter getrocknet und bestimmt. Auch davon, dass eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd kein Bleisulfat löst, hatten sich die Verf. vorher überzeugt.

Zinn und *Cadmium.* Das Filtrat von dem abgeschiedenen Blei wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und der erhaltene Niederschlag mit Salpetersäure geglüht. Dadurch erhielt man ein gelblichbraunes Pulver, mit Ausnahme beim New-Jersey-Zink, welches einen schwarzen Kupferoxyd haltigen Rückstand lieferte. [Diese Thatsache, dass kein Blei in dem Schwefelwasserstoffniederschlag sich fand, bestätigt unsere obige Voraussetzung, dass die bleihaltige Schwefelsäure durch die Digestion mit Zink ihre Schwefelsäure verloren hatte. D. Red.]

---

stoff aus der sauren Lösung gefällt worden war. Seine Menge war so gering, dass das in ihm etwa gemengte Zinn und Cadmium nicht geschieden und auch sonst nicht weiter als vor dem Löthrohr untersucht werden konnte. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist hinter der Columne bemerkt.

Kupfer fand sich nur in dem Zink von New-Jersey. Es wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, auf dem Filter gesammelt und getrocknet, das Filtrat eingeäschert, die Asche mit Schwefelammon befeuchtet und zu dem trocknen CuS gegeben und dieses dann in einem Strom Wasserstoff geglüht und gewogen.

Eisen, welches in allen käuflichen Zinksorten anzutreffen ist, kommt, wie Karsten schon nachgewiesen, durch die Eingussmulden hinein. Die Verf. bestimmten nur an einigen Proben den Eisengehalt und zwar mittelst Chamäleon.

Kohlenstoff, so allgemein verbreitet die Annahme seiner Beimischung ist, findet sich nur zufällig und mechanisch beigemengt und zwar nicht häufig. Um seine Anwesenheit zu constatiren, glühten die Verf. den Rückstand von der Auflösung des Zinks in Säure mit chromsaurem Bleioxyd in einer Röhre, deren Ableitungsrohr in Kalkwasser mündete. Unter den geprüften Proben fanden sich nur im Zink von New-Jersey und in drei der englischen Zinke nachweisbare geringe Spuren Kohle.

Schwefel wurde in allen Zinksorten gefunden, aber so wenig, dass das Schwärzen eines mit essigsaurem Blei getränkten Papiers nur seine Anwesenheit verrieth. Auch musste eine von Chlor und schwefliger Säure, auch von Schwefelsäure völlig freie Salzsäure zur Lösung angewendet werden.

Arsenik ist sehr viel seltener in dem Zink enthalten, als man auf Grund von Prout's Angabe anzunehmen pflegt. Wenn man neuerlich, gestützt auf Proben in Marsh's Apparat, oft Arsenik im Zink gefunden hat, so mag diess nicht selten auf Rechnung der angewandten Schwefelsäure kommen. Gegen diese Täuschung und andere schützten sich die Verf. und fanden mittelst eines modificirten Marsh'schen Apparates beim Durchströmenlassen während einer Stunde Arsen in folgenden Proben: in Zink von Schlesien, Rousseau *frères*, New-Jersey, in einer zweiten Probe pennsylvanischen, in einer anderen nicht; eben so fand sich in einer Probe von Vieille Monagne Arsen, in einer anderen nicht. Ferner enthielten

alle 4 Sorten englischen Zinks Arsen, am meisten das von Vivian.

Zuletzt geben die Verf. die Resultate von Versuchen über die Fällbarkeit des Zinks aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, über welchen Gegenstand neuerdings hin und her gestritten worden ist. Sie weisen nach, dass die Ursache der Fällung stets eine zu grosse Verdünnung ist, gegen welche auch ein merklicher Ueberschuss freier Säure nicht schützt, so wurde z. B. aus einer Chlorzinklösung, die in 10 C.C. 0,2118 Grm. Zinkoxyd enthielt und mit 3 C.C. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. versetzt war, nach Zusatz von 500 C.C. Wasser nichts gefällt, wenn dagegen nur 2 C.C. Salzsäure und 500 C.C. Wasser hinzugesetzt wurden, so fiel schon nach 1 Stunde viel Schwefelzink und bei doppelt so grosser Verdünnung war nach 18 Stunden alles Zink niedergeschlagen.

XXXI.

Notizen.

1) *Chinasäure im Kraut der Heidelbeeren.*

Die Beobachtungen über den Zusammenhang des Ericinons mit dem Chloranil (s. dies. Journ. LXXVIII, 236) brachten Zwenger auf den Gedanken, dass in den Pflanzen der Ericineen ein Körper aus der Chinongruppe enthalten sein möge, vielleicht Chinasäure, und diess hat sich durch die von Siebert angestellten Versuche bestätigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 108).

Es wurden einige Körbe voll Heidelbeerkraut unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht, die abgepresste Lösung eingedampft und mit Weingeist vermischt. Der entstandene klebrige Niederschlag, in Essigsäure gelöst, gab bei Zusatz von Bleizucker einen Niederschlag von Farbstoffen u. dergl., und das durch Schwefelwasserstoff vom Blei-

überschuss befreite Filtrat lieferte, zum Syrup eingedampft, reichliche Krystalle von chinasaurem Kalk. Diesen reinigte man durch Umrystallisiren, zersetzte ihn duch Schwefelsäure, dampfte das Filtrat ein, löste den Syrup in Weingeist und erhielt beim Verdunsten die bekannten Krystalle der Chinasäure, die mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt Chinon gaben. Das Barytsalz lieferte bei der trocknen Destillation neben Hydrochinon auch Brenzcatechin.

Die völlige Identität der Säure mit Chinasäure wurde durch die Analyse derselben und ihres Kalksalzes festgestellt.

Die Ausbeute aus einigen Körben Heidelbeerkraut betrug über 1 Unze Chinasäure und darnach kann dieselbe ziemlich billig hergestellt werden.

---

2) *Gebromtes Aethylen (Bromvinyl)*

erleidet nach A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 271) von selbst eine Veränderung, wie man sie an Aldehyd beobachtet hat. Eine in einem Glasrohr eingeschmolzene Menge der Flüssigkeit hatte sich über Nacht in eine porcellanartige Masse verwandelt, die vollkommen geruchlos, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und beim Erhitzen verkohlte. Ihre Zusammensetzung war nach wie vor C_4H_3Br.

Willkührlich hervorbringen liess sich diese Umwandlung nicht, denn oft konnte man die Substanz wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Flüssigkeit verlor und dann fand sie sich auf einmal durch und durch fest vor. Wasser ist auch ohne Einfluss dabei.

---

3) *Ueber wasserfreies vierfach-oxalsaures Eisenoxydul.*

T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LI, p.* 637) macht darauf aufmerksam, dass das gelbe oxalsaure Eisenoxydul

mit Ferridcyankalium zusammengebracht durch partielle Zersetzung eine sehr schön hellgrüne Farbe giebt, welche vielleicht in der Aquarell- oder in der Oelmalerei Anwendung finden könnte. Dieses grüne Pulver verglimmt wie das gelbe Eisenoxyduloxalat beim Erhitzen an der Luft.

Bekanntlich bildet sich das oxalsaure Eisenoxydul, wenn man zur Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls Oxalsäure in Ueberschuss oder besser eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusetzt. Der Niederschlag entsteht sogleich, wenn die Flüssigkeit stark geschüttelt wird, oder nach Verlauf einiger Stunden, wenn man sie ruhig stehen lässt. Dieser Niederschlag ist nach dem Verf. wasserfrei; er gab ihm bei der Analyse:

	Gefunden.		Berechnet.
Eisenoxydul	19,35	19,44	20,00
Oxalsäure	80,65	80,56	80,00
	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel $FeO, 4C_2O_3$, d. i. wasserfreies vierfach-oxalsaures Eisenoxydul. [Bisher galt der Niederschlag für $2FeO, 2C_2O_3 + 4HO$. D. Red.]

4) *Amylamin und Schwefelkohlenstoff.*

Wenn trocknes Amylamin in ätherische Lösung von Schwefelkohlenstoff gegossen wird, so scheiden sich nach A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 260) bald weisse glänzende Schuppen ab, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Die Krystalle bestehen aus $C_{22}H_{26}N_2S_4 = C_{12}H_{13}NS_4 + C_{10}H_{13}N$, sind also amylsulfocarbaminsaures Amylamin, und ihre Entstehung ist folgende: $2.C_{10}H_{13}N + C_2S_4 = C_{22}H_{26}N_2S_4$.

Wird die Verbindung mit Salzsäure übergossen, so scheidet sich die Amylsulfocarbaminsäure anfänglich als Oel aus, erstarrt aber bald krystallinisch, und die saure Lösung enthält Amylamin. Bringt man die freie Säure mit Amylamin zusammen, so regenerirt sich die ursprüngliche Verbindung.

Bei 100° und nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt sich die Verbindung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in einen sehr leicht schmelzbaren krystallinischen Körper, welcher vielleicht Diamylsulfocarbamid ist ($C_{22}H_{26}N_2S_4 - 2.HS = C_{22}H_{24}N_2S_2$). Bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Phenylamin bildet sich in der That der entsprechende Körper (Diphenylsulfocarbamid) augenblicklich und die vorangehende Bildung eines phenylsulfocarbaminsauren Phenylamins lässt sich nicht einmal constatiren. Die Sulfocarbaminsäure des Amyls ist daher von weit grösserer Beständigkeit als die des Phenyls, wenn man überhaupt die Existenz der letzteren annehmen darf.

---

5) *Zur Bildung des Jodmethylens.*

In der Absicht, aus Jodoform mittelst Jod den Jodkohlenstoff CJ_4 zu erzeugen, erhitzte A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 267) 1 Aeq. Jodoform mit 2 Aeq. Jod in zugeschmolzener Röhre bis 150° C. Die erwartete Zersetzung aber trat nicht ein, vielmehr eine sehr complicirte, welche noch unerklärt bleibt, unter anderen Producten indess das von Buttlerow aus Jodoform und Aethernatron dargestellte Jodmethylen $C_2H_2J_2$ lieferte. Dieses erstarrte bei etwa 0° zu breiten Krystallblättern, liess sich nicht unzersetzt destilliren ausser im Vacuo und hatte überhaupt die Eigenschaften wie sie Buttlerow beschrieben. Es wurde durch Destillation des Röhreninhalts mit Wasser gewonnen, ging als röthliches Oel über und wurde mit Kalilauge entfärbt und über Chlorcalcium entwässert.

Dass bei dem chemischen Process der Bildung des Jodmethylens das zugesetzte Jod keine Rolle spiele, lehrte ein einfacher Versuch, in welchem durch Erhitzen des Jodoforms allein ebenfalls Jodmethylen erhalten wurde und wahrscheinlich gilt dasselbe für Buttlerow's Verfahren in Bezug auf das Aethernatron.

---

6) *Krystallisirte Verbindung von Zinn und Eisen.*

Bei Gelegenheit der Fabrikation des Zinnsalzes (Zinnchlorür) fand Dr. C. Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 233) in dem schwarzen unlöslichen Rückstand, der meist aus Kupfer und Sand bestand, mikroskopische Krystalle, die in Salz- und Salpetersäure für sich unlöslich, in beiden zusammen leicht löslich waren und nichts als Eisen und Zinn enthielten. Sie stimmten in ihren Eigenschaften mit denen von Lassaigne beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen Fe_3Sn überein, weichen aber davon in ihrer Zusammensetzung und spec. Gew. wesentlich ab. Die Analyse führte zu der Formel $FeSn_2$, in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
Fe	19,45	19,45
Sn	80,76	80,55

Das spec. Gew. war = 7,446. Die Krystalle waren nicht bestimmbar, die 1—2 Linien langen Bruchstücke zeigten auf den Bruchflächen rechte Winkel. Sie schmelzen erst in Weissgluth und werden nach dem Erkalten vom Magnet gezogen, was vor dem Erhitzen nicht stattfindet.

Rücksichtlich ihrer Entstehung ist der Verf. der Ansicht, dass sie sowohl präexistiren können im geschmolzenen Zinn, als auch durch eine galvanische Einwirkung während der Behandlung mit Salzsäure sich zu bilden vermögen. Fürs erste spricht, dass das geschmolzene Banca-Zinn beim ruhigen Stehen nach dem Abschöpfen der oberen geschmolzenen Schicht einen dickflüssigen, mit feinen Nadeln durchwebten Rest von 7,341 spec. Gew. hinterlässt.

Fürs zweite lässt sich die Thatsache anführen, dass die Krystalle in der salzsauren Flüssigkeit immer da erscheinen, wo das granulirte Zinn mit der gesättigten Lösung des Zinnchlorürs und etwas frischer Salzsäure in Berührung kommt, wobei sie durch die Wasserstoffentwickelung schwebend erhalten glitzernd in der Flüssigkeit herumschwimmen. [Uns scheint jedoch diese Thatsache

weniger zwingend, die Bildung auf nassem Wege darzuthun. D. Red.]

Schliesslich bemerkt der Verf., dass die kalt mit überschüssigem Zinn gesättigte salzsaure Lösung genau die doppelte Menge an Chlorwasserstoffsäure enthält von der, welche zur Bildung von Zinnchlorür erforderlich ist, und dass erst in der Wärme diese zweite Hälfte vom Zinn angegriffen wird.

---

7) *Analyse des Hydromagnesits.*

Dieses bei Sasbach am Kaiserstuhl in Hohlräumen auftretende Mineral bildet nierenförmige, erdige, aufgeplatzte Massen, theils weich, theils hart wie Meerschaum, letztere von geringerer Dichte als erstere.

Die Analyse von P. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 129) ausgeführt, ergab in 100 Th. nach Abzug der Gangart:

		Sauerstoff.	
$\dot{C}a$	2,47	0,706	5 :
$\dot{M}g$	47,69	19,076	
$\ddot{C}$	45,27	32,943	8 :
$\dot{H}$	4,57	4,062	1 :

entsprechend der Formel $4.(\dot{M}g\ddot{C}) + \dot{M}g\dot{H}$, worin etwas Magnesia durch Kalkerde ersetzt ist. Die procentige Zusammensetzung der reinen Verbindung würde sein:

$\dot{M}g$	50,76
$\ddot{C}$	44,68
$\dot{H}$	4,56

---

8) *Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Weinsäure.*

Wenn nach W. H. Perkin und B. F. Duppa (*Compt. rend. L.* 441) 1 Th. Weinsäure mit 5 Th. Phosphorchlorid, PCl_5, erhitzt wird, so entweicht Chlorwasserstoff, und wenn dann bei 120° im trocknen Luftstrom das Phosphoroxy-

chlorid abdestillirt ist, enthält der Rückstand in der Retorte eine in Aether lösliche ölige Substanz. Diese sinkt in Wasser unter, löst sich hierauf allmählich und beim Verdampfen bleibt eine weisse Masse, die *Chlormaleïnsäure*, zurück. Sie bildet kleine mikroskopische Prismen, löst sich in Alkohol und Wasser leicht, und besteht aus $C_8(H_3Cl)O_8$. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Weinsäure veranschaulichen sich demnach so:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_2O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8 + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_8HO_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6, PO_2Cl_3 \text{ und } 2HCl.$$

Krystallisirte Weinsäure. Wasserfreie Weinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_8HO_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 3PCl_5 = \underbrace{C_8(HCl)O_4Cl_2, 3.PO_2Cl_3}_{\text{Chlormaleylchlorür.}} \text{ und } 3HCl.$$

Das Chlormaleylchlorür zersetzt sich mit Wasser in die Chlormaleïnsäure. Die Verf. haben in vorstehenden Formeln dem Radical der wasserfreien Weinsäure 1 At. Wasserstoff weniger zugetheilt, als dem der krystallisirten, weil das Weinsäureanhydrid zweibasig sei und gut charakterisirte Salze bilde.

Die Chlormaleïnsäure ist zweibasig. Ihr saures Kalisalz ist krystallinisch, $K, H, C_8(HCl)O_8$, und löslicher als Weinstein. Das neutrale Kalisalz ist ebenfalls krystallisirbar und noch leichter löslich.

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung aus dem vorigen Salz bereitet, ist weiss und amorph $Ag_2C_8(HCl)O_8$.

---

9) *Darstellung des Chlorkohlenstoffs* C_2Cl_4.

Eine bequemere Art als die gewöhnliche, aus dem Schwefelkohlenstoff und Chlor in der Rothgluth, wenn nämlich Abwesenheit von Sonnenschein die beste Methode aus dem Chloroform unanwendbar macht, ist nach A. W. Hofmann das Verfahren, Schwefelkohlenstoff mittelst Antimonchlorid ($SbCl_5$) in den Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, überzuführen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 264). Vermischt man die beiden Flüssigkeiten, so erhitzen sie sich zum Sieden und beim Erkalten scheiden sich Krystalle

von Antimonchlorür und Schwefel ab. Die Lösung enthält Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel, letzterer wahrscheinlich durch eine secundäre Wirkung des Schwefels auf noch unzerlegtes Antimonchlorid entstanden.

Um grössere Mengen zu bereiten, mischt man die beiden Flüssigkeiten in einem Kolben, der mit aufrecht gerichtetem Kühlrohr versehen ist, und zwar am vortheilhaftesten 1 Aeq. CS_2 mit 2 Aeq. $SbCl_5$. Da jedoch die Reaction sehr stürmisch ist, so ist es am besten, wenig Antimonchlorid mit grossem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zu vermischen und in die siedende Mischung trocknes Chlor einzuleiten. Das Product der Destillation unter 100° wird mit Kalilauge gekocht, um Antimonchlorür, Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff unschädlich zu machen, dann auf gewöhnliche Art gereinigt. Sein Siedepunkt ist 77° C. — Was über 100° destillirt, liefert viel reines Antimonchlorür.

---

10) *Ueber Blutlaugensalzfabrikation.*

Gegen die von R. Hofmann (s. dies. Journ. LXXX, 167) aufgestellte Ansicht, dass das Schwefelcyankalium durch das Eisen unter den bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes vorkommenden Verhältnissen nicht zerlegt werde, beruft sich Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 238) auf seine früheren Mittheilungen, die leicht durch den Versuch zu controliren sind. Den Grund, dass zwei sich so geradezu widersprechende, Ansichten aufgestellt werden können, findet der Verf. in der Art der Manipulation. Es ist durchaus nicht gleichgiltig, wie man die Schmelze nachher mit Wasser behandelt, und es entstehen je nach einer oder der anderen Behandlungsweise verschiedene Zersetzungen der gleichzeitig vorhandenen wesentlichen Bestandtheile des Cyankaliums, Schwefeleisens und Schwefelkaliums. Ein und dieselbe Schmelze kann das eine Mal so aufgelöst werden, dass die Lösung nur Berlinerblau mit Eisenoxydsalzen liefert, das andere

Mal so, dass sie nur Eisenschwefelcyanid giebt, das dritte Mal so, dass sie Berlinerblau und Eisenschwefelcyanid liefert.

Kommt das Cyankalium im Moment der Auflösung mit Schwefelkalium zusammen, so regenerirt sich augenblicklich Rhodankalium, kommt es mit Schwefeleisen in Berührung, so entsteht Blutlaugensalz. Der Verf. sagt übrigens nicht, wie die Schmelze behandelt werden müsse, um das gleichzeitig vorhandene Schwefelkalium unwirksam zu machen, oder um zu verhüten, dass überhaupt dasselbe in der Schmelze sich bilde.

Der bei der Blutlaugenfabrikation stattfindende Abgang an Kali ist nach dem Verf. in einer gut eingerichteten Fabrik nicht so erheblich wie er gewöhnlich geschildert wird, und dafür giebt der Verf. Zahlenbelege aus dem Betrieb einer Fabrik.

Ueber die Zweckmässigkeit eines Kreidezusatzes, den R. Hofmann nicht einsehen kann, giebt der Verf. die Erklärung, dass in Gegenwart der kohlenoxydhaltigen Flamme das Calciumoxyd reducirt wird und Schwefelcalcium oder basisches Schwefelcalcium entstehe, bei Gegenwart von Eisen auch Schwefeleisen. Uebrigens sei der Kalkzusatz nur dann nöthig, wenn bei Verarbeitung von viel schwefelhaltigen Stoffen der Schwefel sich so sehr anhäufe, dass er vom Eisen allein nicht mehr gebunden werden könne. Der vortheilhafte Einfluss des Kreidezusatzes zeigt sich daran, dass die sonst grünen Laugen hell erscheinen.

---

11) *Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas der Steinkohlen.*

Die bekannte Schwefelverbindung im gut gereinigten Leuchtgas ist nach Vogel nichts anderes als Schwefelkohlenstoff und deren Gehalt hat A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 293) im Londoner Gas von Juli und December 1858 und Januar 1860 quantitativ ermittelt, indem er das durch Bleizuckerlösung gewaschene Gas, in einer zweihalsigen Flasche aus engem Brenner ausströmend, verbrannte und die Producte in einer Reihe Ver-

dichtungsgefässen (in Wasser und Ammoniak) auffing. Die Flüssigkeiten wurden zusammen mit Chlor behandelt und mit Barytsalz gefällt.

Es enthielt das Gas im Juli in 100 Cub.-F. (engl.) 0,488 Grm. Schwefel.

Im December und Januar in 100 Cub.-F. (engl.) 0,644 Grm. Schwefel.

Der grössere Gehalt im Winter kommt vielleicht auf Rechnung der gesteigerteren Production; er kann aber auch zufällig durch die Beschaffenheit der Kohlen bedingt sein.

Während Vogel den qualitativen Nachweis durch alkoholische Kalilösung führte, ist nach Hofmann ein weit empfindlicheres Reagens das Triäthylphosphin (s. dies. Journ. LXXVII, 192) in Aether gelöst. Wurde diese Lösung mit 0,8 Cub.-F. Gas behandelt, so war der ganze Kugelapparat mit rubinrothen Krystallen erfüllt.

---

12) *Titrirermittelung des Jods und Broms.*

A. Reimann hat sich durch Versuche überzeugt, dass vermittelst Chlorwasser nicht blos das Jod, sondern auch das Brom neben dem Jod titrirt werden kann, wiewohl zur Erkennung des Endes der Reaction eine nicht ungewöhnliche Uebung gehört (Ann. d. Chem. und Pharm. CXV, 140).

Die Methode beruht auf der Thatsache, dass die blaue oder rosenrothe Färbung, welche das Jod dem Chloroform ertheilt, völlig verschwindet, wenn zu einem in Lösung befindlichen Jodmetall so viel Chlorwasser hinzugefügt wird, dass auf 1 Aeq. Jod 6 Aeq. Chlor kommen ($KJ + 6Cl = KCl + JCl_5$). Befindet sich gleichzeitig ein Brommetall in Lösung, so beginnt von diesem Zeitpunkt an eine neue Reaction, indem bei fernerem Zusatz von Chlorwasser das Chloroform erst gelb, dann orange, dann wieder gelb und schliesslich gelblich weiss wird. In diesem Augenblick ist so viel Chlor verbraucht, dass auf je 1 Aeq. vorhandenen Broms 2 Aeq. Chlor kommen: ($KBr + 2Cl = KCl + BrCl$).

Die gelblich weisse Farbe ist schwer scharf zu beurtheilen und muss wo möglich durch Vergleichung mit einer anderen abgestimmten gelblichen Flüssigkeit controlirt werden. Man kann auch noch mehr Chlor nachmals hinzufügen, dann bildet sich $BrCl_5$ und das Chloroform entfärbt sich vollständig; aber dieser Punkt entzieht sich noch viel mehr der genauen Beobachtung und würde grössere Unzuverlässigkeit in die Methode bringen.

Bei der Ausführung des Verfahrens schüttelt man fortdauernd das Chloroform unter die Lösung und nimmt dann so viel, dass nach dem Schütteln ein haselnussgrosser Tropfen ungelöst bleibt. Die Concentration des Chlorwassers sei so, dass man je nach der Menge zu bestimmender Substanz nicht mehr als 100 C.C. davon verbrauchen müsste.

Die Gleichungen zur Ermittelung der beiden unbekannten Grössen sind:

$$i = \frac{T}{bT'} . a(nt - t_,) \text{ und } b = \frac{Br}{2J} . \frac{C}{T'} . a(nt - t_,),$$

und in diesen bedeuten die Buchstaben folgendes:

i die gesuchte Quantität Jod.

b die gesuchte Quantität Brom.

T die Anzahl C.C. Chlorwasser, die bis zur ersten Entfärbung verbraucht sind.

C die Anzahl C.C. Chlorwasser, die bis zur zweiten gelblichweissen Färbung verbraucht sind.

a den Jodgehalt in 1 C.C.

t die zur Zerstörung von 1 Cylinder $\ddot{S}$ erforderliche C.C.zahl der Jodlösung.

n die zur Titrirung verbrauchte Cylinderanzahl $\ddot{S}$.

$t_,$ die zur Zerstörung der $\ddot{S}$ erforderliche Anzahl C.C. der Jodlösung.

T' die zur Titrirung des Chlorgehalts angewandten C.C. Chlorwasser.

Br und *J* die Aequivalentzahlen des Broms und Jods.

XXXII.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Geh. Hofrathes, Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

I. Ueber den Einfluss von freiem Ammon und von Ammonsalzen auf die Fällung des Nickels, Kobalts, Zinks, Mangans, Eisens und des Urans durch Schwefelammonium.

Von

Dr. R. Fresenius.

Die Mittheilungen A. Terreil's,*) dass Ammon und Ammonsalze die Ausfällung des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks durch Schwefelammonium wesentlich beeinträchtigen, stehen grossentheils in directem Widerspruche mit meinen Erfahrungen und folgeweise mit den Angaben, welche ich in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse" darüber gemacht habe. Ich betrachtete jene daher von vorn herein mit grossem Misstrauen und fand mich veranlasst, den Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, zumal er für die Analyse von grösster Bedeutung ist.

I. Nickel.

Es wurde zunächst eine Lösung von reinem schwefelsauren Nickeloxydul-Kali dargestellt, welche in je 1 C.C. 1 Mgrm. Nickeloxydul enthielt. — Zu den Versuchen dienten 7 kleine Kochfläschchen, welche bis zu einer am Halse befindlichen Marke 50 C.C. fassten. In diese mit 1—7 bezeichneten Fläschchen wurden die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten in folgender Reihenfolge gebracht: Nickellösung, Ammonflüssigkeit (0,96 spec. Gew.), Salmiak-

*) *Compt. rend. 1857 t. XLV, p. 692*, auch Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, 481.

lösung (1 Th. Salz, 8 Th. Wasser), Wasser bis fast genug, Schwefelammonium (kein freies Ammon enthaltend). Zuletzt wurden noch einige C.C. Wasser zugefügt, um die Kölbchen bis zur Marke zu füllen.

Versuchsreihe A.

Folgende Mengen der Flüssigkeiten kamen in die verschiedenen Kölbchen:

No.	Nickellösung C.C.	Ammonflüssigkeit C.C.	Salmiaklösung C.C.	Schwefelammonium farbloses C.C.	Schwefelammonium gelbes C.C.	Wasser C.C.
I	10	—	—	1	—	39
II	10	—	—	—	1	39
III	10	—	10	1	—	29
IV	10	—	10	—	1	29
V	10	5	10	1	—	24
VI	10	5	10	—	1	24
VII	10	—	39	1	—	0

Die Kölbchen wurden verstopft und blieben 12 Stunden lang an einem mässig warmen Orte stehen. Sie wurden alsdann genau beobachtet, die Flüssigkeit abfiltrirt, ihre Farbe beachtet, dann mit Essigsäure neutralisirt und neuerdings ein wenig Schwefelammonium zugefügt. Die Resultate waren die folgenden:

	Aussehen nach 12 Stunden	Filtrat	Nach Sättigung mit Essigsäure	Nach Versetzen des neutralisirten Filtrats mit Schwefelammonium.
I	Nicht klar, der Niederschlag noch suspendirt.	Hellweingelb klar.	Schwache weissliche Trübung, Spur von Missfarbe.	Schwacher schwärzlicher Schein
II	Ebenso.	Goldgelb klar.	Kaum merkliche schwärzliche Trübung.	Ebenso.

	Aussehen nach 12 Stunden	Filtrat.	Nach Sättigung mit Essigsäure	Nach Versetzen des neutralisirten Filtrats mit Schwefelammonium
III	Klar abgesetzt, *beste* Fällung.	Schwach gelblich klar.	Keine schwärzliche Trübung.	Kein schwärzlicher Schein.
IV	Klar abgesetzt.	Goldgelb, Schwefel abscheidend.	Kein schwärzlicher Schein.	Ebenso.
V	Schlecht abgeschieden.	Schmutzig hellbraun, Schwefel abscheidend.	Stärkere schwärzliche Fällung.	Blasse Tintenfarbe, sichtbarer schwarzer Niederschlag.
VI	Klar abgeschieden.	Dunkelbraun, Schwefel abscheidend.	Starke schwarze Fällung.	starker schwarzer Niederschlag.
VII	Klar abgeschieden.	Farblos, klar.	Ohne schwärzliche Trübung.	Kein schwärzlicher Schein.

Versuchsreihe B.

In jedes Kölbchen kam nur 1 C.C. Nickellösung, entsprechend 1 Mgrm. Nickeloxydul, im Uebrigen wurde jedes grade so beschickt, wie das gleichnamige in A, nur wurde die Wassermenge um je 9 C.C. vermehrt. Man beobachtete:

a) bei der Fällung,
b) nach 3 Stunden,
c) nach 24 Stunden.

No.	Bei der Fällung	Nach 3 Stunden	Nach 24 Stunden
I	Dunkelbraun, klar.	Unverändert.	Unverändert.
II	Ebenso.	dto.	schwärzlich-grün, klar.
III	Etwas heller, schwach trüb.	dto.	Unverändert.
IV	Ebenso.	Beginnende Fällung, suspendirte Flöckchen.	*Gefällt*, Flüssigkeit klar.
V	Graubraun.	Keine Fällung.	Mahagonibraun, klar.
VI	Mahagonibraun, klar.	Unverändert.	Unverändert.
VII	Dunkelgraubraun, trüblich.	Beginnende Fällung, deutlicher als bei IV.	*Gefällt*, Flüssigkeit farblos, klar.

Schlüsse.

Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Versetzt man eine reine Nickeloxydulsalzlösung mit farblosem oder gelbem Schwefelammonium, so erfolgt die Fällung sehr langsam und stets bleiben Spuren von Nickel gelöst.

2. Salmiak befördert die Fällung in hohem Grade nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

3. Freies Ammon beeinträchtigt auf's Wesentlichste.

4. Am vollständigsten ist die Fällung, wenn Salmiak in genügender Menge, kein freies Ammon, und Schwefelammonium in geringem Ueberschuss zugesetzt wird. Gelbes Schwefelammonium verdient nur in sofern farblo-

sem gegenüber einen gewissen Vorzug, als ein Ueberschuss desselben weniger nachtheilig ist. (Vergl. B. IV gegenüber B. III.)

Versuchsreihe C.

Nachdem so die Bedingungen zur günstigsten Ausfällung ermittelt waren, untersuchte ich, aus einer wie grossen Flüssigkeitsmenge man unter Einhaltung jener Bedingungen 1 Mgrm. Nickeloxydul noch ausfällen kann. Ich wendete dabei etwa das Verhältniss der Lösungen an, welches in B IV sich bewährt hatte, nur vermehrte ich das Schwefelammonium in gewissem Grade mit der Flüssigkeitsmenge.

Es wurden daher in obiger Reihenfolge gemischt:

a) 1 C.C. Nickellösung, 20 C.C. Salmiaklösung, 78 C.C. Wasser, 1 C.C. gelbliches Schwefelammonium, Verhältniss des NiO zur Flüssigkeitsmasse = 1 : 100000.

b) 1 C.C. Nickellösung, 40 C.C. Salmiaklösung, 157 C.C. Wasser, 2 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 200000.

c) 1 C.C. Nickellösung, 80 C.C. Salmiaklösung, 316 C.C. Wasser, 3 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 400000.

d) $\frac{1}{2}$ C.C. Nickellösung, 80 C.C. Salmiaklösung, 316 C.C. Wasser, 3 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 800000.

Die Kolben waren bis in den Hals gefüllt und wurden an einen mässig warmen Ort gestellt.

Nach 24 Stunden war a) und b) vollständig, c) unvollständig gefällt, d) erschien bräunlich klar. — Nach 48 Stunden waren jedoch auch c) und d) vollständig gefällt. Die Flüssigkeiten waren blass, gelblich klar.

Berücksichtigt man somit die oben ermittelten günstigsten Fällungsverhältnisse, so lässt sich das Nickel durch Schwefelammonium noch aus einer Flüssigkeit ausfällen, wenn sie auch nur $\frac{1}{800000}$ an Nickeloxydul enthält, sofern man der Fällung Zeit lässt.

II. Kobalt.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung von reinem schwefelsauren Kobaltoxydul verwendet, welche in 1 C.C. 1 Mgrm. Kobaltoxydul enthielt. Jedes Kölbchen erhielt genau soviel von den einzelnen Flüssigkeiten, wie das gleichnamige der entsprechenden Versuchsreihe bei Nickel, auch wurde beim Zusetzen dieselbe Reihenfolge beobachtet. Die Kölbchen blieben verstopft an einem warmen Orte stehen.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Kobaltoxydul. Nach 12 Stunden war der Inhalt aller 7 Kölbchen gefällt, in den Filtraten von V und VI entstand nach Zusatz von Essigsäure eine schwärzliche Trübung, die sich nach weiterem Zusatz von etwas Schwefelammonium nicht wesentlich änderte; — in den Filtraten aller übrigen Nummern konnte auf angegebene Art Kobalt nicht mehr nachgewiesen werden, es entstanden bei Zusatz von Essigsäure rein weisse Trübungen.

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Kobaltoxydul.

No.	Gleich nach der Fällung	Nach 24 Stunden
I	Braunschwarz, klar.	Unverändert.
II	Ebenso.	Ebenso.
III	Braunschwarz, trüb.	Gefällt, Flüssigkeit farblos.
IV	Ebenso.	Gefällt, Flüssigkeit bräunlichgelb, klar.
V	Braunschwarz, trüber.	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar.
VI	Braunschwarz, klar.	Gefällt, Flüssigkeit bräunlichgelb, klar.
VII	Beginnende Fällung.	Gefällt, (am schnellsten) Flüssigkeit farblos, klar.

Schlüsse.

1. Durch Schwefelammonium allein werden sehr verdünnte neutrale reine Kobaltoxydulsalz-Lösungen nicht gefällt, selbst nicht bei längerem Stehen.

2. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit bedeutend.

3. Ammon beeinträchtigt die Vollständigkeit ein wenig, doch nur in ganz geringem Grade.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder gelb, ist für die Ausfällung gleichgiltig.

Versuchsreihe C.

Dieselbe umfasste genau dieselben Versuche wie die gleichnamige Versuchsreihe bei Nickel, nur enthielten die Lösungen statt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Nickeloxydul die gleiche Menge Kobaltoxydul.

Nach 24 Stunden waren a) und b) gut, c) weniger vollständig, d) am unvollständigsten gefällt. Die Flüssigkeiten erschienen schwach bräunlich. Nach 48 Stunden waren auch in c) und d) gut abgeschiedene Niederschläge bemerklich, die Flüssigkeiten erschienen gelblich, mit kaum merklichem Stich ins Bräunliche.

Somit lässt sich unter Berücksichtigung der erforderlichen Bedingungen durch Schwefelammonium das Kobaltoxydul aus Lösungen ausfällen, wenn sie auch nur $\frac{1}{800000}$ enthalten.

III. Zink.

Zu den Versuchen diente eine Lösung von reinem Zinkvitriol, welche im C.C. 1 Mgrm. Zinkoxyd enthielt. Die Versuche wurden wie bei Nickel angestellt. Die angewandten Fällungsmittel waren somit dieselben, wie die der gleichnamigen Kölbchen der entsprechenden Versuchsreihen bei Nickel.

	Versuchsreihe A. 10 Mgrm. Zinkoxyd	Versuchsreihe B, 1 Mgrm. Zinkoxyd.		
	Im Verlauf v. 24 St.	Gleich nach der Fällung.	Nach 6 St.	Nach 24 St.
I	Blieb lange trüb, erst nach 24 Stunden gefällt.	Trüb.	Gefällt, Flüssigkeit noch trüb.	Gefällt, Flüssigkeit klar.
II	Klar, ohne alle Fällung.	Klar.	Klar.	Klar ohne alle Fällung.
III	Schnell gefällt.	Schwach trüb.	Gefällt, Flüssigkeit klar.	
IV	Etwas verzögert gefällt.	Ebenso.	Noch trüb.	
V	Schnell gefällt.	Trüb.	Gefällt, Niederschlag theilweise noch suspendirt.	Gefällt, Flüssigkeit klar.
VI	Ebenso.	Ebenso.	Gefällt, Niederschlag in Flocken suspendirt.	
VII	Sehr schnell gefällt.	Schwach trüb.	Gefällt, Flüssigkeit klar.	

Schlüsse.

1. Farbloses Schwefelammonium fällt eine reine, neutrale Zinklösung, aber langsam.

2. Gelbes Schwefelammonium fällt eine reine neutrale Zinklösung selbst bei $\frac{1}{5000}$ Gehalt an Zinkoxyd gar nicht.

3. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr.

4. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas länger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von nachtheiligem Einfluss.

5. Man setze daher bei Zinkfällungen Salmiak zu, und verwende farbloses Schwefelammonium; doch ist, bei Anwendung von Salmiak auch gelbes Schwefelammonium zulässig.

Versuchsreihe C.

Die Verhältnisse waren genommen wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe bei Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Zinkoxyd.

a) b) c) und d) waren nach 24 Stunden vollständig gefällt; die kleinen Niederschläge hatten sich in weissen Flocken gut abgesetzt.

Somit lässt sich unter Berücksichtigung der ermittelten Bedingungen Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ enthält.

IV. Mangan.

Man verwendete eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche im C.C. 1 Mgrm. Manganoxydul enthielt. Die Versuche wurden genau wie bei Nickel ausgeführt.

	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Trübe, ohne bestimmte Abscheidung.	Gefällt, die Flüssigkeit erst in den obern Schichten klar.
II	Ebenso.	

No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
III	Grösstentheils gefällt, Flüssigkeit schwach trüb.	Alle vollständig gefällt, die Niederschläge rein fleischroth, die Flüssigkeiten ganz klar.
IV	Ebenso.	
V	Ebenso, nur etwas heller.	
VI	dto.	
VII	Am besten gefällt, die oberen Schichten der Flüssigkeit schon vollkommen klar.	

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Manganoxydul.

	Bei d. Fällung.	Nach 6 Stunden.	Nach 24 Stunden.
I	Opalisirend.	Unverändert.	Unverändert, ohne die mindeste Abscheidung eines Niederschlages.
II	Ebenso.	Ebenso.	
III	Trüb.	Grösstentheils gefällt, Flüssigkeit in den obern Schichten klar.	Alle vollständig gefällt, die Flüssigkeit ganz klar, farblos oder rein gelb.
IV	Fast klar.		
V	Trüb.	Grösstentheils gefällt, die vollständige Klärung noch nicht so weit fortgeschritten.	
VI	Ganz klar.		
VII	Stärkste Trübung.		

Um die Verhältnisse, namentlich den Einfluss freien Ammons, und eines grösseren Ueberschusses von Schwefelammonium noch genauer zu studiren, schaltete ich hier noch eine

Versuchsreihe B,

mit ½ C.C. Manganlösung, somit ½ Mgrm. Manganoxydul, ein.

No.	Beschickung in C.C.						Aussehen nach 12 St.
	Manganlösung.	Salmiaklös.	Ammonflüssigk.	Farbl. Schwefelamm.	Gelbes Schwefelamm.	Wasser.	
I	0,5	10		2		37,5	Sehr deutlicher fleischrother Niederschlag.
II	0,5	10			2	37,5	Sehr deutlicher fleischrother Niederschlag, anscheinend etwas mehr als bei I.
III	0,5	10	10	2		27,5	Höchst geringer Niederschlag.
IV	0,5	10	10		2	27,5	

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium schlägt sehr verdünnte Manganlösungen nicht nieder.

2. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr.

3. Ammon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak wirkt zwar nicht erheblich, aber doch erkennbar nachtheilig.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder gelb ist, bleibt sich ziemlich gleich, doch scheint letzteres den Vorzug zu verdienen.

5. Man fälle daher Manganlösungen bei Gegenwart von Salmiak mit gelblichem Schwefelammonium, und vermeide eine grössere Menge freien Ammons.

Versuchsreihe C.

Die Verhältnisse entsprechen denen der gleichnamigen Versuchsreihe bei Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Manganoxydul.

a) und b) zeigten nach 24 Stunden einen geringen Niederschlag, c) war erst nach 48 Stunden so gefällt wie a) und b) nach 24. d) war nach 24 Stunden noch klar, nach 48 Stunden zeigte es wenige nicht sehr deutliche Flöckchen.

Somit lässt sich Manganoxydul unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen aus Lösungen noch gut ausfällen, welche $\frac{1}{100000}$ bis $\frac{1}{200000}$ und, wenn man hinlängliche Zeit gestattet, auch noch aus solchen, welche $\frac{1}{400000}$ Manganoxydul enthalten. Die Reaction ist somit bei Mangan nicht ganz so empfindlich wie bei Zink, Nickel und Kobalt, aber die Ausfällung immer noch sehr befriedigend, man gönne ihr nur genügende Zeit.

Bei Ausfällung etwas concentrirterer Manganoxydullösungen mit Schwefelammonium unter Zusatz von Salmiak bemerkte ich wiederholt, dass der zuerst rein fleischrothe Niederschlag bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit, (d. h. erst nach vielen Tagen) sich in einen grünen verwandelte, eine Erscheinung, welche mir neu war. Dieselbe beruht offenbar auf dem Uebergang des hydratischen Schwefelmangans in wasserfreies Sulfür. Sie beginnt an einem Punkte und verbreitet sich allmählich weiter, bis endlich der ganze Niederschlag grün geworden ist. — Auf die Vollständigkeit der Ausfällung ist dieser Uebergang ohne Einfluss.

V. Eisenoxydul.

Es diente eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul, im C.C. 1 Mgrm. Eisenoxydul enthaltend. Im Uebrigen war das Verfahren wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Eisenoxydul.

No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Schwarz, undurchsichtig ohne Abscheidung.	Gefällt, theilweise noch suspendirt, Flüssigkeit klar.
II		Noch undurchsichtig schwarz.
III	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar.	Alle gefällt, die Flüssigkeit je nach der Farbe des verwendeten Schwefelammoniums farblos oder rein gelb.
IV	Gefällt, Flüssigkeit noch trüb.	
V	Gefällt, Flüssigkeit farblos klar.	
VI	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, klar.	
VII	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar (am schnellsten gefällt.)	

Versuchsreihe **B.**

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Eisenoxydul.

I und II waren selbst nach 24 Stunden noch schwärzlich undurchsichtig ohne Abscheidung eines Niederschlages, III, V, VI und VII waren schon nach 3 Stunden gefällt und klar abgesetzt, IV klärte sich etwas langsamer.

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt reine neutrale Eisenoxydullösungen langsam und unvollständig.

2. Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

3. Ammon ist ohne erkennbaren Nachtheil.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgiltig.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe mit Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Eisenoxydul.

Die Lösungen waren nach 24 Stunden alle gut gefällt, die Flüssigkeiten waren klar und farblos.

Somit lässt sich unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen Eisenoxydul durch Schwefelammonium aus einer Lösung gut ausfällen auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ enthält.

Ein weiterer Versuch lehrte, dass selbst bei $\frac{1}{1600000}$ das Schwefeleisen sich noch ganz schönabschied, aber nicht nach 24, sondern erst nach 48 Stunden.

VI. Eisenoxyd.

Es wurde eine Lösung von reinem neutralen Eisenchlorid angewandt, im C.C. 1 Mgrm. Eisenoxyd enthaltend. Im Uebrigen verfuhr man wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Eisenoxyd.

<table>
<tr><th>No.</th><th>Aussehen nach 3 Stunden.</th><th>Aussehen nach 12 Stunden.</th></tr>
<tr><td>I</td><td>Schwarz undurchsichtig.</td><td>Unverändert.</td></tr>
<tr><td>II</td><td>Grünlich schwarz, undurchsichtig.</td><td>Unverändert.</td></tr>
<tr><td>III</td><td>Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.</td><td rowspan="5">Alle gefällt, die Flüssigkeiten ohne grünlichen Schein, nur IV und VI noch schwach trüb aber rein gelb.</td></tr>
<tr><td>IV</td><td>Gefällt, Flüssigkeit gelb und trüb.</td></tr>
<tr><td>V</td><td>Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.</td></tr>
<tr><td>VI</td><td>Gefällt, Flüssigkeit gelb und trüb.</td></tr>
<tr><td>VII</td><td>Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.</td></tr>
</table>

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Eisenoxyd.

No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Klar mit grünlichem Schein ohne Fällung.	Unverändert.
II	Schmutzig gelb, milchig trüb.	Schmutzig grün, milchig trüb.
III	Klar, schwacher trüber grünlicher Schein.	Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.
IV	Schmutzig grün, milchig trüb.	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, schwach getrübt.
V	Klar grün, beginnende Fällung.	Wie III.
VI	Schmutzig gelb, trüb, beginnende Fällung.	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, klar.
VII	Klar grünlich, schwache Trübung.	Wie III.
VIII*)	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar, ohne grünlichen Schein.	Gefällt, am besten abgesetzt, Flüssigkeit farblos.

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt verdünnte Eisenoxydlösungen unvollständig und langsam, oder auch gar nicht.

2. Salmiak befördert die Fällung sehr, nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

3. Freies Ammon ist ohne Nachtheil, eine kleine Menge sogar in sofern von Vortheil, als es die Fällung etwas beschleunigt.

4. Ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium anwendet, ist gleichgiltig.

---

*) Beschickung wie bei VII, nur unter Zusatz eines Tropfens Ammonflüssigkeit.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe bei Eisenoxydul. Die Resultate waren, wie vorauszusehen, den beim Eisenoxydul erhaltenen gleich.

VII. Uranoxyd.

Zu den Versuchen diente eine Lösung von reinem krystallisirten essigsauren Uranoxyd. Jeder C.C. enthielt 1 Mgrm. Uranoxyd. Die Verhältnisse waren im Uebrigen wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Uranoxyd.

No.	¼ Stunde nach der Fällung.	Nach 3 Stunden.	Nach 12 Stunden.
I	Gefällt, Niederschlag schmutzig gelb, Flüssigkeit fast klar.	Alle gefällt, Flüssigkeiten klar, farblos u. rein gelb.	Niederschlag röthlich gelb.
II	Fast klar, ohne Fällung.		Niederschlag schmutzig gelb.
III	Wie I, Niederschlag stärker u. röthlich gelb.		Niederschlag röthlich braun.
IV	Ebenso.		Niederschlag röthlich gelb.
V	Gefällt, Flüssigkeit klar u. farblos, Niederschlag rothbraun.		Niederschlag rothbraun.
VI	Gefällt, Flüssigkeit klar u. rein gelb, Niederschlag schmutzig gelb.		Niederschlag schmutzig gelb.
VII	Wie III, Niederschlag fast blutroth.		Niederschlag blutroth.

Die nach 12 Stunden abfiltrirten Flüssigkeiten gaben. angesäuert und mit Ferrocyankalium versetzt, alle einen röthlichen Schein.

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Uranoxyd.

Nach der Fällung und auch noch nach 3 Stunden waren alle klar ohne die mindeste Abscheidung. I—VI hatten einen Stich ins Röthliche, VII einen solchen ins Schwärzliche.

Nach 48 Stunden dagegen waren alle gefällt, die Flüssigkeiten ganz klar, farblos, beziehungsweise rein gelb. Die Farbe der Niederschläge war wie bei der Versuchsreihe A. Bei I und II war die Menge des Niederschlages der Schätzung nach am geringsten, bei III und IV etwas grösser, noch bedeutender bei V und VI und am grössten bei VII.

Schlüsse.

1. Die Ausfällung des Uranoxydes aus sehr verdünnten Lösungen erfordert längere Zeit.

2. Die Ausfällung gelingt schon durch reines Schwefelammonium; farbloses scheint etwas rascher zu wirken als gelbes.

3. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

4. Freies Ammon neben Salmiak wirkt nicht allein nicht nachtheilig, sondern sogar noch günstig.

5. Die Farbe des Niederschlages ist abhängig von der Anwesenheit und Menge von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium. (Der Niederschlag ist bekanntlich kein reines, dem Uranoxyd entsprechendes Schwefeluran, sondern er enthält Schwefel und Uran, Ammonium, Sauerstoff und Wasser [Patera*]).

*) Journ. f. prakt. Chem. LI, 123.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe mit Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Uranoxyd.

a) b) und c) waren nach 24 Stunden gefällt, d) noch gar nicht. In letzterem zeigte sich erst nach 48 Stunden ein geringer Niederschlag.

Somit lässt sich unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen Uranoxyd durch Schwefelammonium noch gut ausfällen, wenn die Lösung auch nur $\frac{1}{400000}$ enthält, und, wenn man hinlänglich Zeit gestattet, selbst noch bei grösserer Verdünnung.

Gesammtresultate.

1. Die Metalle der vierten Gruppe lassen sich aus den Lösungen ihrer reinen Salze durch reines Schwefelammonium, mag diess farblos oder gelb sein, weder rasch noch vollständig ausfällen.

2. Anwesenheit einer genügenden Menge Salmiak (oder eines analogen Ammonsalzes) ist die wesentlichste Bedingung einer raschen und vollständigen Ausfällung. Selbst wenn auf 1 Theil Metalloxyd 9000—18000 Th. Salmiak in Lösung sind, wird die Fällung nicht gehindert, sondern nur gefördert. (Diese Thatsache steht somit im directesten Widerspruch mit den Angaben Terreil's.)

3. Freies Ammon muss vermieden werden bei Nickel; es beeinträchtigt kaum die Fällung des Zinks, sehr wenig die des Kobalts, etwas mehr die des Mangans, nicht die des Eisens; es begünstigt etwas die Fällung des Urans.

4. Gelbes (d. h. hellgelbes, nicht rothgelbes) Schwefelammonium ist farblosem gleichwerthig bei Kobalt und Eisen, es wirkt kaum günstiger als farbloses bei Nickel und Mangan; es wirkt etwas weniger günstig als farbloses bei Uran und Zink (aber fast nur in Betreff der Dauer, nicht in Betreff der Vollständigkeit).

5. Zusatz eines allzugrossen Schwefelammonium-Ueberschusses ist stets zu vermeiden, obgleich er bei Gegenwart von Salmiak keinen erheblichen Nachtheil hat.

6. Hat man somit mehrere oder alle Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium auszufällen, so mache man die Flüssigkeit, wenn sie es nicht ist, mit Ammon genau neutral, setze, wenn nöthig, noch eine genügende Menge Salmiak zu, versetze sie mit hellgelbem Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss und stelle den die gefällte Flüssigkeit enthaltenden, mit Wasser bis zum Hals angefüllten Kolben verstopft 24 (unter besondern Umständen auch wohl 48) Stunden lang an einen warmen Ort.

7. Verfährt man bei den Fällungen in dieser Weise, so sind sie so vollständig, dass sie selbst sehr hohen Anforderungen entsprechen, indem bei einer Verdünnung von 1 Metalloxyd zu 400000 Flüssigkeit alle Glieder der Gruppe gut ausgefällt werden. Dass bei den meisten gute Fällung selbst noch bei weit grösserer Verdünnung erfolgt, haben wir oben gesehen.

II. Analyse eines altrömischen Metallspiegels.

Von

August Souchay.

Von dem Secretär des Vereins für nassauische Alterthumskunde und Geschichtsforschung, Herrn Dr. Rossel, erhielt ich ein Bruchstück eines zu Kleinwinternheim bei Mainz aufgefundenen altrömischen Metallspiegels. Da unsre Kenntniss von den zu Spiegeln benutzten Metalllegirungen der Alten noch keine besonders vollständige ist, so schien es mir von Interesse, die fragliche Legirung einer Analyse zu unterwerfen. Die Resultate derselben theile ich im Folgenden mit.

Das Spiegelmetall war von grauweisser Farbe mit einem Stich ins Röthliche, theilweise mit Grünspan bedeckt. Es wurde von der Feile ziemlich leicht angegriffen und zeigte an den angefeilten Stellen lebhaften Glanz. Die Legirung war unter dem Hammer spröde, ihr Bruch feinkörnig. Auf den Bruchflächen zeigten sich hie und da

Höhlungen, welche mit kleinen runden weissen Metallkügelchen erfüllt waren.

Das spec. Gew. der Legirung war 9,21. Die qualitative Analyse ergab Zinn, Blei und Kupfer.

Zum Behufe der quantitativen Analyse wurde die Legirung mit Salpetersäure behandelt, das ungelöst gebliebene Zinnoxyd mit aller Sorgfalt ausgewaschen und gewogen. Die aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle wurden nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwas Schwefelpulver gemischt und im Wasserstoffstrom nach H. Rose's Methode geglüht. Man erhielt so Schwefelblei + Kupfersulfür. Nachdem dieselben gewogen waren, behandelte man sie mit Salpetersäure, verdampfte mit Schwefelsäure zur Trockne, filtrirte das schwefelsaure Bleioxyd ab und bestimmte in dem Filtrate das Kupfer durch Ausfällung mit Zink in einer Platinschale. Das Blei ergab sich aus der Differenz, wurde jedoch zur Controle auch durch Wägung des schwefelsauren Bleioxyds bestimmt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Zinn	19,05
Blei	17,29
Kupfer	63,39
	99,73

Die Legirung scheint somit durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 3 Th. Kupfer, und (da sich Kügelchen der leichter schmelzbaren Metalle in Höhlungen ausgeschieden hatten) nicht eben mit grosser Kunst bereitet worden zu sein.

Allem Anscheine nach rührt das Bruchstück von einem kleinen ordinären Spiegel her, denn die besseren Spiegel wurden wohl in der Regel nur aus Kupfer und Zinn dargestellt.

XXXIII.
Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Königsberg.

III. Beiträge zur Kenntniss der Ceroxydulverbindungen.

Von
Czudnowicz.

Im Anschluss an meine frühere Abhandlung (dies. Journ. LXXX, 16) theile ich die Analysen einiger Ceroxydulverbindungen mit.

Kohlensaures Ceroxydul. Diese Verbindung ist schon von Klaproth, Hisinger, Vauquelin und Beringer analysirt worden. Die Resultate weichen jedoch von einander sehr ab. Es wurde gefunden:

	Klaproth.	Hisinger.	Vauquelin.	Beringer.
CeO	65	57,9	58	53,309
CO_2	23	42,1	43	21,906
HO	12			24,785

Der Gehalt an Ceroxydul würde sich in diesen Angaben noch um Einiges erhöhen, weil diese Chemiker noch von der Voraussetzung ausgingen, dass das beim Glühen erhaltene Oxyd reines Sesquioxyd sei, während es in der That Oxydoxydul ist.

Nach meinen Versuchen giebt es nur eine Verbindung des kohlensauren Ceroxyduls, nämlich $\dot{Ce}\ddot{C}+3\dot{H}$, wogegen ein doppelt- oder anderthalbfach-kohlensaures Ceroxydul nicht besteht. Das kohlensaure Ceroxydul lässt sich indessen nie ohne eine Beimischung von Ceroxydoxydulhydrat darstellen; am reinsten erhält man es durch Wechselzersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Ceroxydul mit dem gewöhnlichen anderthalbfach-kohlensauren Ammoniak. Es stellt dann einen anfangs voluminösen, amorphen, nach einigem Stehen sehr an Volumen schwindenden, schuppigen Niederschlag von weisser Farbe mit kaum merkbarem gelben Stich dar. Unter dem Mikroskop

lässt das Salz durchsichtige Prismen oder Körner erkennen. Es kann durch Aussüssen mit Wasser vom Ammoniak vollkommen befreit werden, ohne dabei eine weitere als die geringe schon ursprünglich eingetretene Zersetzung zu erleiden. Durch Wärme lässt es sich nicht vom Krystallisationswasser befreien, ohne Kohlensäure zu verlieren und sich höher zu oxydiren. In Wasser oder neutralen Salzlösungen und in doppelt-kohlensauren Alkalien ist es ganz unlöslich.

Wählt man zu seiner Darstellung statt des kohlensauren Ammoniaks einfach- oder doppelt-kohlensaures Natron, so ist der Erfolg ein etwas anderer. Der entstehende, schneeweisse, voluminöse Niederschlag lässt sich anfangs durch Decantiren sehr gut aussüssen, bis das Wasser neutrale Reaction erlangt hat. Bei weiterem Aussüssen nimmt das Waschwasser wieder stark alkalische Reaction an und enthält dann kohlensaures Natron; zugleich verliert der Niederschlag seine schneeweisse Farbe und geräth in einen Zustand feinster Zertheilung, so dass er auch nach Tage langem Stehen sich nicht vollständig absetzt. Er behält übrigens die amorphe, voluminöse Beschaffenheit bei, lässt unter dem Mikroskop nur bei sehr starker Vergrösserung Andeutungen von Krystallen erkennen und ist bedeutend mehr als das aus kohlensaurem Ammoniak dargestellte Salz durch Ceroxydoxydul verunreinigt, was besonders für das aus einfach-kohlensaurem Natron erhaltene kohlensaure Ceroxydul gilt.

Wird das Salz mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so giebt sich die Anwesenheit des Ceroxydoxyduls durch die gelbe Farbe der Lösung und ein geringes Entweichen von Chlor zu erkennen. Die Kohlensäurebestimmungen müssen desshalb immer zu hohe Zahlen geben, und der Wassergehalt, wenn er aus der Differenz berechnet wird, zeigt dann eine entsprechend zu geringe Zahl. Je mehr Ceroxydoxydul das kohlensaure Ceroxydul enthält, um so grösser wird sich der Unterschied des gefundenen Wassergehaltes mit der theoretischen Berechnung ergeben, obwohl das relative Verhältniss von Ceroxydul zu Kohlensäure durch den begangenen Fehler sich als ein nahe

richtiges herausstellen kann, wenn nicht die angeführten Indicien die geringere oder stärkere Beimengung des Ceroxydoxyduls erkennen lassen würden. Dieser Umstand erklärt es, wesshalb auch **Beringer** stets zu wenig Wasser in seinen Versuchen erhielt.

Wenn daher die Analysen mit dieser Fehlerquelle behaftet sind und auf keine scharfe Genauigkeit Anspruch machen können, so stellen sie doch ausser Zweifel, dass dem völlig unzersetzt gedachten kohlensauren Ceroxydul die Formel $\dot{Ce}\ddot{C}+3\dot{H}$ zukommt.

Das aus kohlensaurem Ammoniak erhaltene Salz gab folgende Zahlen:

1) 0,3755 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,2120 Grm. Ce_3O_4 = 53,800 p.C. CeO.

2) 0,5800 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,3245 Grm. Ce_3O_4 = 53,315 p.C. CeO.

3) 1,6345 Grm. Substanz erlitten durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure im Kohlensäureapparat einen Verlust von 0,3515 Grm. = 21,505 p.C. CO_2.

	1.	2.	3.	Mittel.	Aequivalent.
CeO	53,800	53,315	—	53,557	0,99
CO_2	—	—	21,505	21,505	0,98
HO	—	—	—	25,938	2,88

Die Formel $\dot{Ce}\ddot{C}+3\dot{H}$ verlangt:

CeO	54	52,43
CO_2	22	21,36
3HO	27	26,21
	103	100,00

Ein aus doppelt-kohlensaurem Natron erhaltenes kohlensaures Ceroxydul gab im Mittel von 3 Analysen die Zahlen:

		Verhältniss d. Aequivalente.
CeO	55,506	1,03
CO_2	21,095	0,96
HO	23,435	2,60

Man ersieht hieraus, dass sich auch in diesem Falle nur das Salz $\dot{Ce}\ddot{C}+3\dot{H}$ gebildet hatte, dem jedoch eine schon erheblichere Menge Ceroxydoxydul beigemischt war, als dem aus kohlensaurem Ammoniak erhaltenen.

Um ein viel Bedeutenderes wächst die Menge des Ceroxydoxydul im kohlensauren Ceroxydul an, wenn es aus einfach-kohlensaurem Natron bereitet wird; und obgleich auch hier kein anderes als das vorhin erwähnte Salz entstehen kann, so lässt das Aequivalentenverhältniss von CeO zu CO_2 zu HO nicht mehr die einfache Beziehung von 1 : 1 : 3 erkennen. Es liess sich ferner auch durch anhaltendes Aussüssen mit Wasser das kohlensaure Natron nicht gänzlich aus der Verbindung entfernen.

Bei den Analysen wurde durch Auslaugen mit Wasser aus dem geglühten Ceroxydoxydul das kohlensaure Natron fortgeschafft und alsdann in Abzug gebracht. Im Mittel dreier Analysen wurde erhalten:

		Aequivalent.
CeO	63,868	1,18
CO_2	20,402	0,93
HO	15,730	1,75

Bernsteinsaures Ceroxydul. Ist nur von Berzelius (dessen Lehrbuch) als käsiger, weisser Niederschlag beschrieben worden, welcher durch Wechselzersetzung einer Ceroxydullösung mit bernsteinsauren Alkalien entsteht und in reinem oder mit Bernsteinsäure angesäuertem Wasser schwer löslich, in stärkeren Säuren dagegen leicht löslich ist.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit einer Lösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak, so bildet sich das bernsteinsaure Ceroxydul als ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop beobachtet aus feinen durchsichtigen Nadeln besteht. Der Niederschlag verschwindet wieder in saurer Lösung und ebenso auch bei einem Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammoniak, nicht dagegen von überschüssig zugefügtem schwefelsauren Ceroxydul, und ist in Wasser oder neutraler Lösung nur schwer löslich. Das lufttrockne Salz hat die Formel $2CeO + C_8H_4O_6 + 3HO$. Bei 100° entweicht das Wasser, doch werden die letzten Antheile desselben sehr hartnäckig zurückgehalten; bei 150° geschieht die vollständige Entwässerung des Salzes leichter. Es verträgt Hitze bis 200°. Durch stärkeres Erhitzen wird

das Salz unter Zersetzung stark aufgebläht und bildet eine sehr poröse, sich auseinanderblätternde Masse, aus welcher die Kohle durch heftiges Glühen völlig verbrannt wird.

1) 0,322 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,2415 Grm. Kohlensäure = 20,454 p.C. Kohlenstoff, und 0,0945 Grm. Wasser = 3,261 p.C. Wasserstoff. — 0,145 Grm. desselben Salzes gaben in einem besonderen Versuche nach dem Glühen 0,070 Grm. Ce_3O_4 = 46,004 p.C. CeO.

2) 0,128 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,062 Grm. Ce_3O_4 = 46,158 p.C. CeO.

3) 0,067 Grm. Substanz gaben einen Glührückstand von 0,032 Grm. Ce_3O_4 = 45,522 p.C. CeO.

4) 0,8180 Grm. Substanz erlitten bei 150° einen Verlust von 0,0990 Grm. = 12,102 p.C. HO und hinterliessen nach dem Glühen 0,3920 Grm. Ce_3O_4 = 45,666 p.C. CeO.

Die Formel $2CeO + C_8H_4O_6 + 3HO$ verlangt 11,489 p.C. HO, während 12,102 p.C. HO gefunden wurden.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
2CeO	108	45,957	46,004	46,158	45,522	45,666
8C	48	20,426	20,454			
7H	7	2,978	3,261			
9O	72	30,639				

Weinsaures Ceroxydul. Das Salz ist schon von Berzelius als weisses Pulver beschrieben worden. Die Zusammensetzung ist bisher nicht ermittelt. Des traubensauren Ceroxydul, welches dem weinsauren Salze ganz gleich ist, wird von Beringer Erwähnung gethan.

Setzt man zu einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, so verschwindet der entstehende Niederschlag anfänglich sogleich und wird erst auf Zusatz von mehr Ceroxydulsalz bleibend. Er ist von amorpher, voluminöser Beschaffenheit, leicht löslich in weinsauren Alkalien, so wie in Säuren, fixen Alkalien und Ammoniak; von der Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls wird er dagegen nicht gelöst. Lufttrocken enthält das Salz 6 Atome Krystallwasser,

welche bei 100° entweichen; wenig höher erhitzt beginnt schon die Zersetzung, wobei sich das Salz bräunt.

Traubensaures Ceroxydul ist dem weinsauren Salz vollkommen gleich.

Bei der Zersetzung durch Hitze schwärzt sich das Salz anfangs und bildet ein sandiges Pulver, aus welchem bei Luftzutritt die Kohle leicht verglimmt unter Rücklassung von Ceroxydoxydul.

1) 0,306 Grm. weinsaures Ceroxydul verloren bei 100° getrocknet 0,061 Grm. = 19,934 p.C. HO und hinterliessen nach dem Glühen 0,115 Grm. Ce_3O_4 = 35,813 p.C. CeO.

2) 0,348 Grm. weinsaures Ceroxydul verloren bei 100° 0,068 Grm. = 19,540 p.C. HO; der Glührückstand betrug 0,130 Grm. Ce_3O_4 = 35,598 p.C. CeO.

3) 0,277 Grm. traubensaures Ceroxydul verloren bei 100° 0,053 Grm. = 19,134 p.C. HO und gaben nach dem Glühen 0,105 Grm. Ce_3O_4 = 36,122 p.C. CeO.

4) 0,373 Grm. traubensaures Ceroxydul gaben bei 100° getrocknet einen Verlust von 0,071 Grm. = 19,035 p.C. HO und hinterliessen einen Glührückstand von 0,143 Grm. Ce_3O_4 = 36,533 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
2CeO	108	36,734	35,813	35,598	36,122	36,533
$C_8H_4O_{10}$	132					
6HO	54	18,367	19,934	19,540	19,134	19,035

Die geringen Differenzen zwischen Rechnung und Versuch finden leicht ihre Erklärung, wenn man in Betracht zieht, dass das Salz hartnäckig kleine Mengen des Fällungsmittels zurückhält.

Citronensaures Ceroxydul. Berzelius beschreibt dieses Salz als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in einer Ceroxydullösung mit citronensauren Alkalien entsteht, in Citronensäure löslich ist und durch Abdampfen dieser Lösung eine gummiartige Masse hinterlässt, woraus Weingeist so lange Citronensäure auszieht, bis neutrales Salz zurückbleibt.

Wenn man eine Lösung von neutralem citronensauren Natron allmählich mit einer Lösung von schwefelsaurem

Ceroxydul versetzt, so entsteht ein voluminöser, weisser, anfänglich sogleich wieder verschwindender Niederschlag, der erst auf Zusatz von mehr schwefelsaurem Ceroxydul bleibend wird und nach einigem Stehen krystallinischen Aggregatzustand annimmt. Hatte man noch nicht genügend schwefelsaures Ceroxydul hinzugesetzt, um einen bleibenden Niederschlag zu erhalten, so setzt die klare Lösung dennoch nach einigen Tagen citronensaures Ceroxydul in krystallinischen Krusten ab, was seinen Grund darin hat, dass die Verbindung im krystallinischen Zustand viel weniger löslich als im amorphen ist.

Das Salz ist in Säuren, selbst Citronensäure, und in citronensaurem Natron leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Unter dem Mikroskop erscheint es in zierlichen Krystallen. Die lufttrockne Verbindung hat die Formel $3CeO + C_{12}H_5O_{11} + 7HO$, bei 100° verliert sie 2 At. Wasser, bei 120° beginnt schon die Zersetzung. Höher erhitzt schwärzt sich das Salz allmählich, ein sandiges Pulver hinterlassend, aus welchem bei Luftzutritt leicht alle Kohle unter Rückstand von reinem Ceroxydoxydul verbrennt.

1) 0,532 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,023 Grm. = 4,323 p.C. HO und gaben nach dem Glühen 0,235 Grm. Ce_3O_4 = 42,094 p.C. CeO des lufttrocknen Salzes (oder 43,996 p.C. CeO bei 100°).

2) 0,424 Grm. lufttrockne Substanz erlitten bei 100° einen Verlust von 0,019 Grm. = 4,481 p.C. HO und hinterliessen 0,185 Grm. Ce_3O_4 = 41,579 p.C. CeO des lufttrocknen Salzes (oder 43,529 p.C. CeO bei 100°).

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
$3CeO$	162	41,538	42,094	41,579
$C_{12}H_5O_{11}$	165			
$5HO$	45			
$2HO$	18	4,615	4,323	4,481

1) 0,2135 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0985 Grm. Ce_3O_4 = 43,965 p.C. CeO.

2) 0,2800 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1900 Grm. Kohlensäure

= 18,507 p.C. Kohlenstoff und 0,0685 Grm. Wasser = 2,718 p.C. Wasserstoff.

3) 0,1520 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, hinterliessen einen Glührückstand von 0,0700 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 43,885 p.C. CeO.

4) 0,2925 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1990 Grm. Kohlensäure = 18,555 p.C. Kohlenstoff und 0,0735 Grm. Wasser = 2,792 p.C. Wasserstoff.

5) 0,1105 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben durch Glühen 0,0510 Grm. Ce_3O_4 = 43,982 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
3CeO	162	43,548	43,965	—	43,885	—	43,982
12C	72	19,355	—	18,507	—	18,555	—
10H	10	2,688	—	2,718	—	2,792	—
16O	128						

Benzoësaures Ceroxydul. Dasselbe entsteht, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Ceroxydul und benzoësaurem Ammoniak*) mit einander versetzt, worauf es sich nach einigen Augenblicken als krystallinisch körniges Pulver ausscheidet. Es verhält sich dem benzoësauren Lanthanoxyd völlig analog, wird von schwefelsaurem Ceroxydul gelöst, nicht dagegen von überschüssigem benzoësauren Ammoniak, in Wasser ist es schwer löslich, in Säuren leicht löslich. Auf die angegebene Art dargestellt hält es hartnäckig geringe Mengen Schwefelsäure zurück, welche sich nicht durch Auswaschen entfernen lassen. Es hat lufttrocken die Zusammensetzung $CeO + C_{14}H_5O_3 + 2HO$; bei 100° entweicht das Wasser, darüber erhitzt tritt bald Zersetzung ein.

1) 0,165 Grm. Substanz erlitten bei 100° einen Verlust von 0,016 Grm. = 9,697 p.C. HO und ergaben einen Glührückstand von 0,052 Grm. Ce_3O_4 = 30,032 p.C. CeO.

*) Das benzoësaure Ammoniak, welches zur Darstellung des benzoësauren Ceroxyduls, so wie des früher beschriebenen benzoësauren Lanthanoxyds (dies. Journ. LXXX, 41) diente, war von einer Benzoësäure bereitet, die durch Zersetzung von Hippursäure mittelst Chlorwasserstoff erhalten war.

2) 0,206 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,020 Grm. = 9,709 p.C. HO. Das getrocknete Salz gab nach dem Glühen 0,065 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 30,068 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.	
			1.	2.
CeO	54	29,189	30,032	30,068
$C_{14}H_5O_3$	113			
2HO	18	9,729	9,697	9,709

Hippursaures Ceroxydul. Dieses Salz wird durch Wechselzersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Ceroxydul und hippursaurem Ammoniak erhalten. Beim Vermischen beider Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in Häuten und zu Warzen gruppirten, mikroskopischen Nadeln aus. Es ist in neutraler Lösung schwer löslich, in freien Säuren, selbst Hippursäure, und ebenso in einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul leicht löslich; freies hippursaures Alkali vermehrt dagegen die Löslichkeit nicht. Das so dargestellte Salz hält stets merkliche Mengen Schwefelsäure zurück, die auch durch langes Auswaschen nicht ganz entfernt werden kann, wesshalb die Analysen stets einen kleinen Ueberschuss an Ceroxydul, über die Rechnung hinaus geben. Lufttrocken hat das Salz die Formel $CeO + C_{18}H_8NO_5 + 3HO$, bei 100° entweicht das Wasser, bei 120° beginnt schon die Zersetzung, wobei das Salz sich bräunt, Geruch ausstösst, stark zusammensintert oder zur harzigen Masse zusammenschmilzt.

1) 0,282 Grm. des Salzes gaben durch Trocknen bei 100° 0,029 Grm. = 10,283 p.C. HO ab und liessen nach dem Glühen 0,066 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 22,303 p.C. CeO.

2) 0,560 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,057 Grm. = 10,177 p.C. HO und gaben 0,133 Grm. Ce_3O_4 = 22,632 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.	
			1.	2.
CeO	54	21,514	22,303	22,632
$C_{18}H_8NO_5$	170			
3HO	27	10,757	10,283	10,177

Essigsaures Ceroxydul. Es wird von Berzelius als in Gruppen von feinen, luftbeständigen Nadeln anschiessendes Salz beschrieben, das in der Hitze schmelzbar ist, worauf

es zersetzt wird, in Weingeist sehr wenig löslich ist. Eine Analyse ist nicht angeführt.

Wird kohlensaures Ceroxydul in Essigsäure gelöst, darauf von dem geringen gebildeten basischen Ceroxydoxydulsalz abfiltrirt und im Wasserbade langsam verdampft, so scheidet sich das essigsaure Ceroxydul in kleinen büschelförmig, von einem Punkt ausgehenden, lebhaft glänzenden Nadeln aus und bildet an der Oberfläche der Lösung und den Rändern der Schale eine seidenglänzende Haut von strahlenartigem Ansehen. Bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure und Aetzkalk krystallisirt dasselbe Salz aus. Es hat lufttrocken die Formel $CeO + C_4H_3O_3 + HO$; das Wasser lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Wenig über 100° beginnt schon die Zersetzung; höher erhitzt backt das Salz zusammen, giebt mit blauer Flamme brennende Gase und lässt leicht kohlefreies Ceroxydoxydul zurück.

1) 0,405 Grm. des über Schwefelsäure und Aetzkalk krystallisirten Salzes gaben nach dem Glühen 0,200 Grm. Ce_3O_4 = 47,037 p.C. CeO.

2) 0,398 Grm. Substanz, auf dieselbe Art krystallisirt, hinterliessen 0,199 Grm. Ce_3O_4 = 47,647 p.C. CeO.

3) 0,4265 Grm. Substanz, im Wasserbade krystallisirt und dann über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet gaben nach dem Glühen 0,2145 Grm. Ce_3O_4 = 47,692 p.C. CeO.

4) 0,5015 Grm. Substanz, erhalten wie No. 3, hinterliessen 0,2465 Grm. Ce_3O_4 = 46,837 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
CeO	54	47,368	47,037	47,647	47,692	47,837
$C_4H_3O_3$	51					
HO	9					

IV. Ueber Reinsch's Arsenikprobe.

In dem Smethhurst'schen Vergiftungsprocesse, welcher vor den Londoner Assisen kürzlich verhandelt wurde, erfolgte bekanntlich Freisprechung des Angeklagten wegen abweichender Urtheile der Sachverständigen, und zwar

begründeten zwei Experten ihr entgegengesetztes Urtheil auf die Anwendung ein und derselben chemischen Prüfungsmethode, — des Reinsch'schen Verfahrens. Dieses ist bekanntlich sehr empfindlich und zuverlässig, wenn man die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, und der schwarzgraue metallisch glänzende Ueberzug des Kupferblechs ganz charakteristisch, und doch hatten in dem oben erwähnten Fall zwei Chemiker mit Hülfe desselben ein entgegengesetztes Resultat erhalten. So weit man aus den Angaben — wenigstens des Einen derselben — ersehen konnte, war die Substanz, in welcher das Arsen gesucht werden sollte, zuvor mit chlorsaurem Kali in salzsaurer Lösung behandelt worden, und gerade diese Probe hatte nach Reinsch's Verfahren ein negatives Resultat gegeben. Wenn man nicht annehmen will, dass der Expert im letzten Falle durch unvorsichtiges Erhitzen das (von dem andern Chemiker nachgewiesene) Arsen in der Gestalt von Chlorarsen verjagt hatte, — wozu ich nach den vorliegenden unvollständigen Mittheilungen der Zeitungen mich nicht berechtigt sehe, — so muss man doch zugeben, dass bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali das Arsen in Arsensäure übergegangen sei.

Obwohl Reinsch, indem er seine Methode beschreibt (s. dies. Journ. XXIV, 244), immer nur von der arsenigen Säure redet, so scheint man doch ohne Weiteres die Eigenschaft der leichten Reducirbarkeit durch Kupfer in salzsaurer Lösung auch auf die Arsensäure übertragen zu haben, und man wird in dieser Voraussetzung beispielsweise durch Angaben analytischer Auctoritäten unterstützt (s. Fresenius' Anleit. zur qualit. Anal. 10. Aufl. §. 132. No. 7). Indessen habe ich mich durch eine grosse Anzahl Versuche davon überzeugt, dass Arsensäure für sich und arsensaure Salze in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung weder in der Kälte nach Monate langem Stehen, noch nach lange Zeit fortgesetztem und in kürzeren oder längeren Intervallen wiederholten Kochen das blanke Kupferblech mit einem grauen Metallspiegel überziehen, sobald die Menge der vorhandenen Arsensäure nicht eine namhafte Grösse ausmacht. Es ist daher nur eine Eigenschaft der

arsenigen Säure, ein blankes Kupferblech sofort mit grauem Metallspiegel zu überziehen, wenn sie in salzsaurer Lösung damit gekocht wird, auch in dem Fall, wo nur eine äusserst geringe Menge derselben anwesend ist.

Die Versuche, welche ich über die Fällbarkeit des Arsens mittelst Kupfer aus Lösungen der Arsensäure angestellt habe, umfassen salzsaure und schwefelsaure Auflösungen der arsensauren Ammoniak-Magnesia und arsensaurer Alkalien, die aus dem Magnesiasalze dargestellt wurden. Ich habe mich des aus stark salmiakhaltiger Flüssigkeit gefällten und völlig ausgewaschenen Magnesiasalzes desshalb bedient, weil ich vorher die Bemerkung gemacht hatte, dass die wenn auch lange Zeit mit starker Salpetersäure gekochte und zur Trockne gedampfte Arsensäure und daraus dargestellte Alkalisalze doch noch erhebliche Mengen arseniger Säure enthielten. [Experimentatoren, welche etwa in ähnlicher Richtung Versuche anzustellen beabsichtigen, verfehle ich nicht darauf aufmerksam zu machen, dass das nicht mehr Entwickeln rother Dämpfe kein Zeichen für die vollendete Oxydation ist, wenn man mit grossen Mengen arseniger Säure arbeitet; die syrupsdicke Lösung der Arsensäure scheint den ferneren prompten Angriff der Salpetersäure zu beeinträchtigen.]

Die zu prüfenden Lösungen der reinen arsensauren Salze wurden bald mit mehr, bald mit weniger Salzsäure versetzt, und ich habe bei demjenigen Grade der Verdünnung, bei welchem überhaupt kein Beschlag auf dem Kupferblech eintrat, keinen Unterschied bemerkt, ob man wenig oder stark sauer gemacht hatte. Von Einfluss aber ist die Menge der Säure, wenn man Tage lange Digestionen beabsichtigt, weil dann erhebliche Mengen des Kupfers gelöst werden und ein vorübergehender Arsenbeschlag, der sich gebildet haben konnte, bald wieder in Lösung geht. Davon Ausführlicheres nachher.

Ohne mit dem Detail der einzelnen Versuche zu ermüden, will ich nur folgende Resultate hervorheben. Eine Lösung (10 C.C.) des Magnesiadoppelsalzes, welche 0,000609 Grm. Arsen enthielt, gab nach 9tägiger Digestion bei

50—60°, während welcher täglich 2—3 Mal eine Zeit lang gekocht wurde, durchaus keine Reaction auf dem Kupfer. Auch nach einmaligem Aufkochen mit schwefliger Säure erschien kein Beschlag; aber Ammoniak fällt nach 24 Stunden aus der Lösung die geringe Menge Magnesiasalz noch aus.

Lösungen, welche respective 0,00406, 0,00609 und 0,01015 Grm. Arsen in Gestalt von Magnesiadoppelsalz enthielten, beschlugen nach wiederholtem Kochen das Kupferblech erst in Verlauf von 72 Stunden, solche mit 0,0203 Grm. nach 48 Stunden, und solche mit 0,1015 nach 16 Stunden, während welcher Zeit ebenfalls wiederholtes Kochen stattgefunden.

In allen diesen Fällen trat der Beschlag auf dem Kupferblech nicht früher ein, als bis die Lösung schon deutlich grün gefärbt war, er war nicht glänzend, wie man es bei der Zerlegung der arsenigen Säure sonst beobachtet, und wenn man dann Salzsäure hinzufügte, verschwand der schwärzliche Anflug von den meisten Blechen. Da, wo er geblieben war, liess sich durch starkes Glühen weder im trocknen Kohlensäurestrom noch im Wasserstoffgas Arsen verflüchtigen; auch gab der die Röhre verlassende Wasserstoff in einer Silbernitratlösung keine schwarze Fällung. Beim Glühen im Kohlensäuregas bildete sich ein schwer flüchtiges weisses Sublimat, welches bei nachherigem Erhitzen in Wasserstoff in einen glänzenden Kupferspiegel sich umwandelte, während gleichzeitig die Silberlösung käsig weiss gefällt wurde. Die Bleche waren vor dem Versuch natürlich gut ausgewaschen.

Ob man den schwärzlichen in Salzsäure löslichen Anflug für ein basisches Kupferchlorür halten muss oder doch für Arsen erklären darf, lasse ich unentschieden. Das Letztere könnte nach dem später Mitzutheilenden wohl möglich sein, aber ich halte es nicht gerade für sehr wahrscheinlich. Directe Versuche mit der höchst geringen Menge haben mir stets negative Resultate für Arsen gegeben, und ich halte daher den Anflug für ein basisches Kupfersalz, denn genau denselben matten schwarzen Ueberzug erhält man, wenn eine verdünnte salzsaure Lö-

sung von reinem Kupferchlorid mit blankem Kupferblech digerirt wird.

Den in Salzsäure unlöslichen schwarzen Beschlag kann man vorläufig als Arsen ansprechen, nur muss man sich anderweitig von seiner Identität damit überzeugen. Denn es ist wohl erklärlich, dass bei so äusserst geringen Mengen Anflug das Glühen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom mir kein entscheidendes Ergebniss lieferte, weil so viel überschüssiges Kupfer anwesend war, dass die rothe beständige Arsen-Kupferverbindung entstehen konnte, wie schon von Lippert (s. dies. Journ. LXXXI, 172) nachgewiesen ist. Und ich habe mich auch in mehreren Fällen, die beim Glühen ein negatives Resultat gaben, doch von der Anwesenheit des Arsens überzeugt.

Nach den bisherigen Auseinandersetzungen ist es daher sehr gefährlich, einen schwarzen Kupferbeschlag, der aus Arsensäurelösung von solcher Verdünnung, wie ich sie oben anwandte, nach Tage langer Digestion erhalten wurde, für Arsenkupfer zu halten. In 12 Fällen, in denen der Gehalt der Lösung zwischen 0,004 und 0,051 Grm. Arsen (als Magnesiasalz) wechselte, gelang es mir kein Mal, den geringen schwarzen Beschlag unzweifelhaft als arsenhaltig zu constatiren, und nur in 5 Fällen, in denen der Arsengehalt der Lösung zwischen 0,1015 und 0,1776 Grm. betrug und sich nach mehrmaligem Kochen in Verlauf von 16 Stunden der schwache Beschlag gebildet hatte, konnte ich mit den feinsten Reagentien das Arsen sicher nachweisen.

Bei weiteren Versuchen mit immer concentrirteren Lösungen gelangte ich zu dem Resultat, dass erst dann nach wenigen Augenblicken des Kochens ein unzweideutiger metallglänzender Arsenbeschlag eintritt, wenn 50 C.C. Flüssigkeit zwischen 0,4 und 0,5 Grm. Arsen enthalten.

Diese ungebührliche Unempfindlichkeit muss natürlich von der Anwendung des Kupfers zum Nachweis des als Arsensäure vorhandenen Arsens zurückschrecken, und es scheint mir in Fällen der gerichtlichen Untersuchung, wo mit chlorsaurem Kali die Zerstörung organischer Substanzen bewerkstelligt worden ist, die Anwendung der Kupferprobe ganz unstatt-

haft, bevor nicht mit schwefliger Säure die Reduction zu arseniger Säure sicher bewerkstelligt ist. Ich halte aber den Nachweis der Arsensäure durch Kupfer auch noch aus einem anderen Grunde für misslich, weil eine andere Quelle der Täuschung leicht mit unterfliesst.

Schon mehrmals hatte ich die Bemerkung gemacht, dass der schwarze vermeintliche Arsenbeschlag, den ich aus arsenikarmer Lösung erhalten und durch eine längere Digestion in gelinder Wärme reichlicher und deutlicher zu machen wünschte, nach kurzer Zeit verschwunden war sammt dem ganzen Kupferblech. Neu hineingestelltes Blech bekam dann manchmal bald einen schwarzen Anflug, doch in diesem vermochte ich nie Arsen zu erkennen. Auch bei Lösungen mit 0,01 Grm. Arsen begegnete mir diess, und ich suchte daher Aufschluss in directen Versuchen. Entweder nämlich war der schwarze Beschlag nur eine Kupferverbindung gewesen oder das Arsen hatte sich nach seiner Ausscheidung wieder gelöst. Letzteres schien mir wegen der Kürze der Zeit unwahrscheinlich. Die Versuche gaben in der That aber das Resultat, dass das *reine* metallische Arsen in salzsaurer Kupferchloridlösung in gelinder Wärme aus dicken Stücken allmählich, in dünnen Lamellen schneller, aufgenommen wird. Es enthält die Lösung schon nach wenigen Stunden ansehnliche Quantitäten Arsensäure, dagegen von arseniger Säure kaum Spuren. Digerirt man die grüne Lösung in verschlossenem Gefäss (nicht ganz ohne Luft) mit Arsen, so wird sie nach kurzer Zeit am Boden über dem Arsenmetall heller und nachher fast ganz farblos, sie enthält dann das Kupfer fast nur als Chlorür; bei Zutritt neuer Luft wird sie grün und bei Wiederholung des Verschlusses wieder hell; dabei schwindet das Arsen sichtlich. Nach sehr langer Digestion findet sich ausser Arsensäure auch eine namhafte Menge arseniger Säure.

Ob diese verhältnissmässig schnelle Aufnahme des Arsens in die Kupferchloridlösung in Folge der Einwirkung der Luft vor sich geht oder nach der Gleichung $10CuCl, As$ und $5\dot{H} = 5\overline{Cu}Cl, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ und $5HCl$, ist für die Be-

deutung der Wiederauflösung des Arsens bei Anwendung der Kupferprobe ziemlich gleichgiltig. Es folgt nur daraus, dass die Kupferprobe bei nicht sofort im Kochen erfolgter Metallspiegelablagerung den Experimentator in Unsicherheit lässt und vexirt.

Da man über das Verhalten des Arsens gegen Salzsäure in den Lehrbüchern fast gar keine Angaben findet, so habe ich auch darüber Versuche angestellt, weil ich anfangs glaubte, es sei nur die Salzsäure die Ursache der Lösung des Arsens. Wenn man gewöhnliche Salzsäure, mit 1 Volum Wasser verdünnt, mit spiegelblankem Arsen kocht, so löst sich nichts auf, auch nicht nach zweitägiger Digestion bei etwa 50—60° C. in verstopftem Gefäss.

Wird eine stark saure Auflösung von arsensaurer Ammoniak-Magnesia in zugepfropftem Gefäss mit Arsen ein Paar Tage warm digerirt, so findet sich nachher nicht mehr Arsen in der Lösung als ursprünglich vorhanden war; giebt man aber vorher Kupferchlorid hinzu, so wird das Filtrat vom Ammoniakniederschlag bei nachherigem Zusatz von Magnesiamixtur beträchtlich gefällt, und der Niederschlag ist das bekannte Doppelsalz der Arsensäure. Nach lange fortgesetzter Digestion finden sich dann auch erhebliche Mengen arseniger Säure in der Lösung. Ob die letztere auf Kosten des Luftsauerstoffs oder etwa durch die Reaction $6CuCl, As$ und $3\dot{H} = 3CuCl, \dddot{As}$ und $3HCl$ entsteht, habe ich nicht geprüft. Für die vorliegende, das Verschwinden des Arsenbeschlags betreffende, Frage genügten die Versuche, wie ich sie oben mittheilte. Denn so verfährt man ja gewöhnlich bei Anwendung der Probe.

Dass ich aber nicht versäumt habe, auf völlige Reinheit der zu den Versuchen dienenden Substanzen, namentlich des Arsens und der Salzsäure zu sehen, brauche ich nicht zu versichern. W.

XXXIV.
Die acidipathischen Oxydationsagentien.

Von

E. Lenssen.

Anschliessend an die von mir als alkalipathische bezeichneten Oxydationserscheinungen, worüber ich meine Erfahrungen in diesem Journal, LXXXI, 276, niedergelegt habe, wurden in derselben Art und Weise auch die von mir acidipathische genannten Oxydationserscheinungen näher studirt. Hiernach beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschliesslich mit den Oxydationsprocessen, deren Producte basisch sind, so dass die Oxydation nur in einer sauren Flüssigkeit vorgenommen werden darf.

Die acidipathischen Oxydationsagentien sind die folgenden: Die *Uebermangansäure*, die *Eisenoxydlösung*, die *Chromsäure*. — Diese drei Körper unterscheiden sich nur durch die verschiedene Energie ihrer Wirkungen.

Die Chamäleonlösung ist jedenfalls das kräftigste Oxydationsmittel für die saure Oxydation. Von allen acidipathischen Reductionsmitteln wird die Chamäleonlösung zu *Manganoxydul* reducirt, und mit Hülfe derselben lässt sich die Grenze zwischen acidipathischen und alkalipathischen Reductionsagentien scharf ziehen. Zinnoxydul, schweflige Säure, arsenige Säure, welche alle zu den stark reducirenden alkalipathischen Körpern gezählt werden, sind dennoch nicht im Stande, die Chamäleonlösung Schritt vor Schritt zu Manganoxydul zu reduciren. Es entsteht Manganoxyd, während zugleich noch erhebliche Mengen des Reductionsmittel zugegen sind. Dagegen werden andere reducirend einwirkende Verbindungen wie Kupferoxydul, Eisenoxydul leicht und normal*) durch Chamäleon

*) Wenn die Oxydation gleichen Schritt hält mit dem Zusatz des Oxydationsagens, in der Art, dass ein und dieselbe Zersetzungsgleichung zutrifft für den Oxydationsprocess in seinem ganzen Verlauf, so nenne ich solche Oxydation „*normal*". — „*Anormal*"

oxydirt, obgleich die Reductionskraft dieser letzteren an und für sich eine geringere ist; denn SnO sowohl als SO_2 vermögen auf Fe_2O_3 und CuO in saurer Lösung reducirend einzuwirken.

Die Chamäleonlösung ist eine Verbindung, welche äusserst leicht Sauerstoff abgiebt. Dieselbe ist der Jodlösung an Oxydationsvermögen bei weitem überlegen, wie sich diess daraus ergiebt, dass Chamäleon JH in Jodsäure überführt, während Jod das Manganoxydul keineswegs in Uebermangansäure überführen kann. Dennoch verschwindet diese Oxydationsenergie, sobald man die alkalipathischen Reductionsagentien ins Auge fasst. Schweflige Säure, arsenige Säure, welche durch Jod so leicht oxydirt werden, sind nicht im Stande die Mn_2O_7 zu MnO zu reduciren. — Offenkundiger, wie in den vorgeführten Fällen kann sich der Charakter der Körper nicht aussprechen, und die Eintheilung der Oxydations- und Reductionsagentien in alkalipathische und acidipathische ist eine ganz in der Natur der Körper begründete.

Die *Eisenoxydlösung* ($Fe_2O_3, 3NO_5 — Fe_2Cl_3$) kann nur in einzelnen Fällen als Oxydationsagens benutzt werden, da deren Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, eine beschränkte ist. Aus dem schwach basischen Eisenoxyd wird das stark basische Eisenoxydul.

Die *Chromsäure* zählt zu den stärksten Oxydationsagentien. In sauren Flüssigkeiten geht bei ihrer Reduction die gelbe Farbe in die graugrüne des Chromoxyds über. — Zu beachten ist noch, dass auch die alkalische Chrom-

---

ist eine Oxydation, die in irgend einem Stadium, ausser dem Product der Oxydation noch Antheile des Reductions- und Oxydationsagens unverändert enthält, so z. B. giebt die CrO_3 mit der AsO_3 in alkalischer Lösung, in gewissem Verhältniss gemischt eine Flüssigkeit, welche ausser Cr_2O_3 und AsO_5 auch noch AsO_3 und CrO_3 enthält. Chamäleon und SnO in verdünnter Lösung gemischt bilden eine Flüssigkeit, welche, ausser SnO_2- und MnO-Salz, noch SnO- und Mn_2O_3-Salz enthält. Dass einige Methoden bei Gegenwart lufthaltigen Wassers zu falschen Resultaten führen, ist ein Umstand, der leicht dadurch umgangen werden kann, dass sauerstofffreies Wasser bei den Titrirungen verwendet wird. Desshalb aber eine Methode anormal zu nennen, scheint mir kein Grund vorhanden.

säure eine Reihe von Körpern zu oxydiren vermag. Kupferoxydul, Eisenoxydul reduciren in saurer, so wie in alkalischer Lösung die Chromsäure normal, eine Erscheinung, die sich aber leicht erklärt, wenn man den Charakter der entstehenden Producte in Betracht zieht.

Während CrO_3 in saurer Lösung zu dem dreisäurigen Cr_2O_3 von graugrüner Farbe desoxydirt wird, entsteht in alkalischer Lösung das einbasische Cr_2O_3 von tief smaragdgrüner Farbe, welches die Rolle einer Säure spielt, wie diess bei der Thonerde, dem Eisenoxyd, überhaupt den Oxyden R_2O_3 bekannt ist. Die Chromsäure liefert daher bei der alkalischen Reduction eine schwache Säure das Chromoxyd, und es ist daher die Berechtigung vorhanden, dieselbe zu den acidipathischen und auch zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln zu zählen.

Die acidipathischen Reductionsmittel, welche bis dahin bekannt sein dürften, sind: das Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, der Jodwasserstoff und Ferrocyanwasserstoff.

1) Das Eisenoxydul kann eben so scharf durch Chamäleon als durch Chromsäure gemessen werden. Es beruhen auf diesen Combinationen die Methoden von Marguerite und von Penny und Schabus.

2) Das Kupferoxydul in Salzsäure gelöst kann durch Chamäleon scharf gemessen werden. Es stützt sich hierauf die Kupferbestimmung von Schwarz und Mohr. Dass Eisenoxydsalze das Kupferoxydul normal oxydiren, zeigte H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 372). Die Chromsäure oxydirt das Kupferoxydul ebenfalls normal. Die Endreaction ist einigermaassen erkenntlich durch die grüne Farbe des chromsauren Kupferoxyds. Man kann das Verschwinden des rothen Chamäleons als Indicator benutzen. — Die sauren Kupferoxydullösungen haben eine äusserst starke Verwandtschaft zum freien Sauerstoff; bei den Titrirungen ist desshalb immer abgekochtes Wasser zum Verdünnen anzuwenden.

3) Quecksilberoxydul. — Die Chromsäure wirkt nicht auf das salpetersaure Quecksilberoxydul ein, da sich sofort chromsaures Quecksilberoxydul ausscheidet. Eisenoxyd-

salze wirken ebenfalls nicht auf das Hg_2O ein. — Die Chamäleonlösung führt das Quecksilberoxydul in Oxyd über. Die Affinität des Hg_2O zum Sauerstoff oder die Begierde des Hg_2O in HgO überzugehen ist eine geringe, namentlich in der Kälte. Oxydirt man das salpetersaure Quecksilberoxydul in concentrirter Lösung, die etwas freie Salpetersäure enthält und auf etwa 70 bis 80° erwärmt ist, mit Hülfe des Chamäleons, so erhält man ganz genau übereinstimmende Resultate, und beim langsamen Eintröpfeln gelingt es, das Hg_2O Schritt vor Schritt zu oxydiren, so dass MnO und HgO entstehen. Als Endreaction tritt die rothe Färbung momentan ein, um aber sogleich einer braunen Fällung von Manganoxyd Platz zu machen, indem in einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die Uebermangansäure in der Wärme zerfällt.

4) Jodwasserstoffsäure. — Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch die acidipathischen Oxydationsmittel ist *immer eine normale*, wenn eine *hinreichende Quantität einer starken Mineralsäure* (ClH) zugegen ist. In ganz verdünnten Lösungen bei Gegenwart von wenig Säure wird JH nicht oxydirt; ein Beweis, dass das Oxydationsvermögen der acidipathischen Oxydationsagentien durch die Massenwirkung der Säuren erhöht wird. — Die normale Einwirkung des Chamäleons auf JH wurde von Espenschied erwiesen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 255). Die normale Einwirkung des Eisenchlorids zeigte C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 53), diejenige der Chromsäure zeigte Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 129).

5) Ferrocyanwasserstoff. — Durch Oxydation geht diese Säure in Ferridcyanwasserstoff über. Letztere Säure ist, als eine Verbindung von Ferrocyan mit Ferrocyanwasserstoff anzusehen, denn $2(H_3Cfy_2) = 3(H_2Cfy) + Cfy$. Das Ferrocyan in dieser Verbindung entsteht durch Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs. — Der Process ist also im Grunde derselbe wie bei JH. Hierbei entsteht HO und J, beim $CfyH_2$ dagegen entsteht HO und Cfy, welch letzteres mit einem anderen Theil unzersetzten Ferrocyanwasserstoff sofort zusammentritt und damit Ferridcyanwasserstoff bildet. Die normale Oxydation des Ferrocyan-

wasserstoffs durch Chamäleon wurde von de Haën nachgewiesen. Eisenchlorid kann natürlicherweise nicht oxydirend auf $CfyH_2$ einwirken. — Chromsäure oxydirt in saurer Lösung die Ferrocyanwasserstoffsäure augenblicklich; die Endreaction mit Jodamylon ist jedoch nicht wahrnehmbar, da die Flüssigkeit sich rasch dunkel färbt. Durch Tüpfeln mit Eisenchloridlösung ist die Endreaction sehr sicher bis auf einen Tropfen zu ermitteln.

Anhang I. Unter den Oxydationsagentien bildet die Chromsäure ein Mittelglied, da dieselbe in gewisser Hinsicht zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln gezählt werden darf*). Wie oben gezeigt, begründet sich diese Erscheinung in dem Charakter des Chromoxyds, wonach dasselbe die Rolle einer Säure spielt. Die alkalische Chromsäure verhält sich den alkalipathischen Reductionsagentien gegenüber folgendermaassen:

$SO_2, S_2O_2, PO. PO_3, NO_2$ in alkalischer Lösung werden durch die alkalische Chromsäure nicht oxydirt. Manganoxydul, Antimonoxyd und Zinnoxydul werden durch die alkalische Chromsäure mehr oder weniger oxydirt.

a) Schwefelsaures Manganoxydul mit Weinsteinsäure vermischt zeigt ein verschiedenes Verhalten gegen Chromsäure, je nachdem Natron oder kohlensaures Natron zugesetzt wird. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wirkt Chromsäure nicht auf Manganoxydul, selbst in der Wärme nicht ein; in Aetznatron gelöst findet nach längerem Erhitzen eine Einwirkung statt. Ein höheres Oxyd des Mangans scheidet sich aus.

---

*) Die Chamäleonlösung ist auch hierhin zu stellen, wenn sie in alkalischer Lösung gebraucht wird, und insofern die Uebermangansäure bei der Reduction in Mangansäure übergeht. In der Regel scheidet sich jedoch bei den Oxydationen mit dem alkalischen Chamäleon unlösliches Manganoxyd ab, und es werden desshalb die Oxydationserscheinungen dieses Körpers erst in der folgenden Gruppe abgehandelt, wo die Cohäsion als Factor zur Vermittelung der Oxydation auftritt.

b) Antimonoxyd, in Weinsäure und kohlensaurem Natron oder Aetznatron gelöst, reducirt die Chromsäure theilweise schon in der Kälte, namentlich nach längerem Stehen. Eine vollständige Oxydation tritt aber sogar beim Erhitzen nicht ein. Die arsenige Säure verhält sich unter denselben Umständen ebenso.

c) Zinnoxydul in alkalischer Lösung wird durch die Chromsäure sofort oxydirt. Die Oxydation geht normal vor sich. Eine gewogene Menge $KO, 2CrO_3$ mit einer titrirten alkalischen Zinnoxydullösung im schwachen Ueberschuss versetzt, welch letzterer dann mit titrirter Jodlösung gemessen wurde, gab bei der Berechnung sehr genau die verlangte Menge $KO, 2CrO_3$.

Von allen alkalipathischen Reductionsmitteln vermag also nur das Zinnoxydul die alkalische Chromsäure normal zu reduciren.

Anhang II. So wie die Chromsäure zu den alkalipathischen und auch zu den acidipathischen Oxydationsmitteln gerechnet werden muss, ebenso existiren einige reducirende Körper, die in alkalischer und auch in saurer Lösung oxydabel sind. Es ist diess eine intermediäre Gruppe, die sich durch die bei ihrer Anwendung entstehenden Oxydationsproducte charakterisirt. — Die Repräsentanten dieser Gruppe sind: Eisenoxydul und Kupferoxydul. Die Oxydationsproducte dieser Körper sind eigner Art. Eisenoxyd und Kupferoxyd sind basischer und zugleich saurer Natur. Dass Eisenoxyd starken Basen gegenüber sich als Säure verhält ist bekannt*); ebenso spielt das Kupferoxyd in dem Kupferoxydammoniak die Rolle einer Säure.

H. Rose hat (Chem. Centralbl. **1857. 211**) zuerst dargethan, dass die basischen Oxyde bei einer jeden Sauer-

*) In Bezug auf die Säurenatur der Oxyde R_2O_3 erinnere ich an die Salze: MgO, Al_2O_3 (Spinell); $2NaO, Ur_2O_3$; $2CaO, Cr_2O_3$; $KO, Al_2O_3 + 2$ aq.; ZnO, Cr_2O_3, in denen die Oxyde R_2O_3 offenbar als Säuren fungiren. Ferner bekundet sich diess noch durch die Erfahrung, dass Fe_2O_3 so wie Al_2O_3 aus dem $NaOCO_2$ in der Hitze je 1 Aeq. CO_2 austreiben.

stoffaufnahme von ihrem basischen Charakter einbüssen und sich dem Säurecharakter immer mehr nähern. Es müssen demgemäss die basischen Oxyde in alkalischer Lösung schon desshalb oxydabel sein, weil sie unter allen Umständen in Producte übergehen, die sich dem Alkali gegenüber als Säuren hinstellen können. — Für die nichtbasischen Desoxydationsagentien JH und $CfyH_2$ kann selbstverständlich dieser Grundsatz keine Anwendung finden.

a) Eisenoxydul ist in alkalischer Lösung ein energisches Desoxydationsmittel. Dem Alkali gegenüber kann die starke Base Eisenoxydul keine Affinitätsäusserung zeigen, hat daher ein grosses Bestreben in Eisenoxyd überzugehen, das dem Alkali gegenüber als Säure fungiren kann. — Das Eisenoxydul in Weinsteinsäure und kohlensaurem Natron gelöst wirkt nicht so energisch reducirend, als wenn Aetznatron vorhanden ist. Im letzteren Fall wird FeO momentan übergeführt durch Jod, Chlor, Brom, Ferridcyankalium, Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd. In verdünnten Lösungen fällt jedoch meist Eisenoxyduloxyd nieder, was sich der ferneren Oxydation entzieht.

b) Kupferoxydul in Ammon gelöst wird sofort oxydirt durch Jod, Brom, Chlor und die alkalische Chromsäure, Ferridcyankalium oxydirt unter Abscheidung von ferrocyanwasserstoffsaurem Kupferoxydul, welches sich einer ferneren Oxydation entzieht. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt momentan die ammoniakalische Kupferoxydullösung.

Alle Oxydationserscheinungen, welche ich bis jetzt in den drei Abhandlungen durchgearbeitet habe, unterscheiden sich in drei wohlcharakterisirte Gruppen: alkalipathische — acidipathische — intermediäre — zeigen aber auf der anderen Seite die durchgreifende Analogie: dass nämlich ein jedes Oxydationsagens unter dem Ausfluss zweier chemischen Affinitäten die Einwirkung seinerseits ausübt und zwar:

a) Die Abgabe des Sauerstoffs.

b) Die Wirkung des in Lösung bleibenden Products, was nach Abgabe des Sauerstoffs aus dem Oxydationsagens entsteht. Z. B. es übt das übermangansaure Kali seine oxydirende Wirkung auf Eisenoxydul aus a) durch die Affinität des O zum FeO und b) durch die Affinität des Manganoxyduls zur vorhandenen Säure. Es oxydirt das Jod die alkalische AsO_3 durch die Affinität des O zur zur AsO_3 und durch die Affinität des Jods zum Alkalimetall. Durch diese Auffassung ist die Gesammtgruppe der bis dahin verhandelten Oxydationsagentien scharf gekennzeichnet. Es giebt nun aber noch eine zweite Reihe von Oxydationsprocessen, welche einem Gebiete angehören, wo ausser den chemischen Affinitäten noch physikalische Affinitäten mitwirken. — Die Cohäsion — die Elasticität — die Wärme (und das Licht) spielen nach meinen Erfahrungen bei den Oxydations- und Reductionserscheinungen dieser Gattung eine Rolle.

A. Die chemischen Affinitäten, unterstützt durch die Cohäsion und Elasticität.

In allen Fällen, wo bei der Oxydation ein unlösliches Product aus dem Wirkungskreise der chemischen Verwandtschaften eliminirt wird, findet eine Modification der Oxydation statt. Ist das Product von Seiten des Oxydationsagens ausgeschieden worden, so geschieht der Oxydationsprocess unter dem Ausfluss nur einer chemischen Affinität. Es wird demgemäss das alkalische Zinnoxydul durch das alkalische Silberoxyd oxydirt, durch die Affinität des O zum SnO, denn das restirende Ag_2O ist durch seine Unlöslichkeit dem Spiel der chemischen Verwandtschaft ganz entzogen. An die Stelle der zweiten chemischen Affinität tritt also hier die Cohäsion, und es sind diese Oxydationserscheinungen sonach aufs Schärfste geschieden von den bisherigen; sie bilden den Uebergang von den „Oxydations- und Reductionsanalysen“ zu den „Fällungsanalysen“. — Es scheint mir gewiss, dass die Cohäsionskraft energischere Einwirkungen zuwege bringt, als die chemische Affinität, z. B. AsO_3 reducirt nur dann das CuO in alkalischer Lösung, wenn die Cohäsion mitwirken kann,

denn die kalische Auflösung der AsO_3 fällt aus der kalischen Kupferoxydlösung das gelbe Kupferoxydul, dagegen vermögen die ammoniakalischen Lösungen keineswegs das Kupferoxyd zu reduciren, denn es kann sich bei Gegenwart von NH_3 bekanntlich kein Cu_2O ausscheiden, es kann also auch die Cohäsion nicht zur Geltung kommen. Die Kupferoxydlösung ist übrigens das einzige Oxydationsagens, durch welches der Effect der Cohäsionskraft schlagend erwiesen werden kann. Die im Folgenden zu beschreibenden Oxydationen können selbstverständlich nicht mehr den Grundsätzen des Systems angepasst werden, denn die Cohäsion unterstützt die Oxydation derartig, dass die Action der chemischen Affinitäten zuweilen ganz überflügelt wird. Es gelingt daher mit Hülfe der Cohäsion viele Körper in saurer Lösung zu oxydiren, welche ihrer Natur gemäss durch die chemische Affinität allein nur in alkalischer Lösung normal zu oxydiren sind.

Die Eintheilung in die alkalische und saure Oxydation muss jedoch auch in diesem Gebiet beibehalten werden. Für die alkalische Oxydation ist verwendbar:

Die alkalische Kupferoxydlösung.
Die alkalische Silberoxydlösung.
Die alkalische Bleioxydlösung.
Die alkalische Wismuthoxydlösung.
Das alkalische übermangansaure Kali.

I. Die alkalische Kupferoxydlösung, erhalten durch Auflösen von Kupfervitriol in Weinsäure und Aetznatron, übt ihre Wirkung als Oxydationsagens unter Ausscheidung von Kupferoxydul aus.

SO_2 — PO_3 — PO — NO_3 — SbO_3 wirken nicht ein auf das alkalische Kupferoxyd, auch bei Siedhitze nicht. Arsenige Säure fällt das Kupferoxydul nur in der Siedhitze. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, an Stelle des Aetznatron, findet gar keine Einwirkung statt.

Unterschweflige Säure wirkt auf die selbst heisse Kupferoxydlösung nicht ein. In einer ammoniakalischen Kupferlösung oder in einer kohlensauren alkalischen Lösung wirkt die unterschweflige Säure reducirend, jedoch nur bei Siedhitze und nach langer Einwirkung. Kupfer-

oxydul wird hierbei nicht gefällt, die Flüssigkeit wird aber wasserhell. Das Kupferoxydul befindet sich hier in einer eigenthümlichen sehr stabilen Doppelverbindung, in welcher seine Eigenschaften theilweise maskirt sind, insofern Aetznatron erst nach längerem Sieden dieses Doppelsalz zersetzt.

Die alkalische Zinnoxydullösung wirkt energisch auf das alkalische Kupferoxyd. Die Zersetzungserscheinungen sind in diesem Journal, LXXIX, 90, beschrieben. Das Eisenoxydul in Weinsäure und kohlensaurem Natron oder Aetznatron gelöst, wird durch die alkalische Kupferoxydlösung kalt gefällt. Der missfarbige Niederschlag enthält Kupferoxydul, Eisenoxydul und Eisenoxyd. Bei Siedhitze ist die Einwirkung lebhafter. Aus einer kochenden alkalischen Kupferlösung fällt Eisenoxydul einen bräunlichen Niederschlag, der Eisenoxyd und Kupferoxydul zu gleichen Aequivalenten enthält. Ammoniak zieht aus diesem Niederschlag Kupferoxydul. Säuren, sogar Essigsäure, zersetzen diesen Niederschlag. Die heisse Lösung des weinsauren Eisenoxyduls in Aetznatron wird durch Kupferoxyd-Natronlösung als schwarzes Eisenoxydoxydul gefällt, was mit Kupferoxydul gemischt ist. Mit dem Zusatz von mehr Kupferlösung gelingt die völlige Oxydation des Eisenoxyduls zuletzt vollständig.

Manganoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst entfärbt das alkalische Kupferoxyd. Beim Erhitzen fällt ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem höheren Oxyd des Mangans nieder. Ammoniak und Essigsäure zersetzen die Verbindung. Wird zu einer siedenden alkalischen Manganlösung tropfenweise die Kupferlösung gesetzt, so fällt zuerst ein bräunlich carmoisinfarbiger Niederschlag, der durch ferneren Zusatz von Kupferlösung immer dunkler zuletzt braunschwarz wird. — Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron an Stelle des Aetznatrons wirkt Manganoxydul nicht auf Kupferoxyd.

Vergleicht man das Verhalten der alkalischen Kupferoxydlösung, welche Aetznatron enthält, mit derjenigen, welche Ammon enthält unter ganz denselben Verhältnissen,

so wird man ein Maass bekommen für die Wirkung der Cohäsion; denn bei einer ammoniakalischen Kupferlösung kann die Cohäsion keine Rolle spielen, dagegen kann eine Reduction leicht durch das Verschwinden der lasurblauen Farbe des Kupferoxydammoniaks erkannt werden.

	$CuO + NaO$.	$CuO + NH_3$.
1. AsO_3	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.
2. SnO	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.
3. FeO	wirkt reducirend	wirkt reducirend ein.
4. MnO	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.

Bei 1, 2 und 4 ist es demnach allein die Cohäsion, welche den Oxydationsprocess einleitet.

II. Die alkalische Silberoxydlösung kann nur mit Hülfe von Ammoniak dargestellt werden, denn Weinsäure verhindert die Fällung des Silberoxyds durch Natron und kohlensaures Natron nicht. Das Silberoxyd wird aus einer alkalischen Lösung als Oxydul oder Metall gefällt. Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, die Aetznatron und Ammon enthielt. Für sich allein wurde diese Lösung beim Erhitzen nicht gefällt.

SO_2, S_2O_2, NO_3 und SbO_3 reduciren die Silberlösung selbst in der Hitze nicht.

Arsenige Säure fällt schon bei gelindem Erhitzen Silberoxydul. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure fällen erst nach längerem Sieden metallisches Silber.

Manganoxydul fällt in Weinsäure und Ammon gelöst schwarzes Silberoxydul in Verbindung mit Manganoxyd.

Eisenoxydul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Eisenoxyd.

Zinnoxydul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Zinnsäure.

Kupferoxydul fällt metallisches Silber.

III. Die alkalische Bleioxydlösung wird erhalten durch Auflösung von Bleioxydhydrat in starker Aetznatronlauge. Die Reduction findet Statt unter Abscheidung von schwarzem Bleisuboxyd, zuweilen auch von metallischem Blei.

SO_2, S_2O_2, AsO_3, PO, PO_3, NO_3, SbO_3, MnO, Cu_2O wirken selbst bei Siedhitze nicht reducirend auf die alkalische Bleilösung.

Eisenoxydul in Weinsäure und Natronlauge gelöst reducirt in ganz gelinder Wärme das Bleioxydnatron. Bleisuboxyd in Verbindung mit Eisenoxyd fällt als grauschwarzes Pulver nieder. Ist das Eisenoxydul überschüssig, so fällt auch FeO mit nieder. In Säuren löst sich der Niederschlag zu PbO- und FeO-Salzen.

Zinnoxydul reducirt in Natron gelöst eben so leicht das Bleioxydnatron. Ueberschuss von Zinnoxydul fällt metallisches Blei; umgekehrt fällt Bleisuboxyd nieder.

IV. Die alkalische Wismuthoxydlösung wurde erhalten durch Auflösen des Oxyds in Weinsäure und Salzsäure und langsames Eintragen dieser Lösung in concentrirte kaustische Natronlauge.

SO_2, S_2O_2, PO_3, PO, NO_3, SbO_3, MnO, Cu_2O, AsO_3 sind ohne Einwirkung auf das alkalische Wismuthoxyd.

Eisenoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst reducirt schon in gelinder Wärme unter Abscheidung von Wismuthoxydul, was frei von Eisen ist. In verdünnten Lösungen fällt erst nach längerem Stehen das Oxydul.

Zinnoxydul reducirt kalt schon das alkalische Wismuthoxyd. Der entstehende Niederschlag ist frei von Zinnsäure *).

---

*) In diesem Journal, LXX, 463, findet sich eine Ansicht über die Constitution des Indigblaus ausgesprochen, welche sich auf folgende Deductionen begründet. Das Indigblau wird durch FeO und SnO reducirt, wird dagegen durch SO_2 und AsO_3 nicht reducirt. Da BiO_3 und CrO_3 durch FeO und SnO auch reducirt, durch SO_2 und AsO_3 aber nicht oder nur in unerheblichen Mengen reducirt werden, so ist BiO_3 und CrO_3 ein Analogon des Indigblaus. Die Halogene Chlor, Jod etc., welche SO_2 und AsO_3 oxydiren, sind keine Analoga des Indigblaus. Das Indigblau wird daher nicht wie Jod reducirt, unter Wasserzersetzung, sondern wie BiO_3 nnd CrO_3 unter einfacher Sauerstoffabgabe. Indigblau ist daher ein Oxyd des Indigweiss. — Diese Vergleichung möchte aus mehr als einem Grunde gewagt erscheinen. Ich will nur auf einen derselben hinweisen, welcher das Unzulängliche des Vergleichs darthut. BiO_3 wird von FeO und SnO reducirt, indem BiO_2 sich als unlösliches Product ausscheidet, hier ist also die Cohäsion ein Factor, — dagegen ist bei der Reduction des Indigblaus durch alkalisches FeO und durch SnO das Product (Indigweiss) keineswegs unlöslich, hier spielt also die Cohäsion keine Rolle.

V. *Das alkalische übermangansaure Kali* übt die Oxydation aus unter Abscheidung eines Manganoxydes (Mn_2O_3 — Mn_3O_4 — MnO_2). Die Oxydationen sind alle normale, da sich nie ein bestimmtes Oxyd ausscheidet.

SO_2 und S_2O_2 in Natron oder kohlensaurem Natron gelöst, werden oxydirt. Die Mn_2O_7 wird zu grünem, MnO_3 dann zu braunem unlöslichen Oxyd reducirt. — PO_3 reducirt in alkalischer Lösung rasch die Mn_2O_7 zu MnO_3, langsam zu Oxyd.

PO scheidet schon nach wenigen Secunden braunes Oxyd aus.

NO_3 wirkt sehr wenig. Nach langem Stehen wird die Mn_2O_7 zu MnO_3 reducirt.

AsO_3, SbO_3, SnO, FeO, MnO und Cu_2O scheiden in alkalischen Lösungen aus dem übermangansauren Kali braunes Oxyd aus.

Ueberblickt man die Oxydationserscheinungen der letzten fünf Oxydationsagentien, so zeigt sich, dass sich deren Wirkung vorzugsweise auf die metallischen Oxyde richtet. FeO, SnO, MnO und Cu_2O zeigen die energischsten Einwirkungen. Es sind diess alles Körper, die in alkalischer Lösung zum Alkali auch nicht die mindeste Verwandtschaft haben, da deren Charakter ein ausschliesslich basischer ist. Es ist daher naturgemäss, dass die Neigung dieser Verbindungen sich höher zu oxydiren, um in Körper überzugehen, die dem Alkali gegenüber mehr oder weniger als Säuren fungiren können, eine bedeutende ist, und zwar um so bedeutender wiederum, je hervortretender und ausgesprochener die Säurenatur des Products ist, welches durch die Oxydation entsteht. Sehr häufig treten die Producte des Oxydationsprocesses in Verbindung und es ist wahrscheinlich, dass die Affinität beider zum Hervorrufen des ganzen Oxydationsactes ein nicht unwichtiger Antrieb ist. So tritt z. B. bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Silberoxyd die Zinnsäure mit dem Silberoxydul in Verbindung. Zu bemerken ist jedoch, dass die Oxydationen dieser Gattung nicht normal

sind, denn es werden, ehe noch der Process beendet ist, mit dem Product des Oxydationsagens auch Antheile des ursprünglichen Reductionsagens, in chemischer Verbindung mit gefällt. So fällt bei der Oxydation des Eisenoxyduls (was in $\bar{T}$ und NH_3 gelöst ist) durch das ammoniakalische Silberoxyd mit dem Silberoxydul auch noch Eisenoxydul nieder (H. Rose, dies. Journ. LXXI, 408).

So wird bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Kupferoxyd neben Cu_2O und SnO_2 auch noch SnO mitgefällt (dies. Journ. LXXIX, 91).

Für die Oxydationen, bei welchen die Cohäsion ihren Einfluss äussert, und die in sauren Flüssigkeiten vorgenommen werden müssen, kann man folgende Oxydationsagentien verwenden.

Quecksilberchlorid.
Goldchlorid.
Salpetrige Säure (salpetrigsaures Kali).

I. Quecksilberchlorid oxydirt unter gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilberchlorür. Die saure Sublimatlösung wirkt nicht auf FeO- und Cu_2O-Salze. Es wird gerade im Gegentheil Quecksilberchlorür durch Eisenchlorid und Kupferchlorid oxydirt.

Zinnchlorür wird von Quecksilberchlorid sogleich oxydirt, indem sich Calomel ausscheidet. Ist das Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so fällt nach kurzer Zeit metallisches Quecksilber nieder.

Schweflige Säure reducirt das Quecksilberchlorid in der Wärme, wenn die Lösung schwach sauer ist und die SO_2 stark vorwaltet.

Arsenige Säure reducirt das HgCl, wenn die Lösungen neutral sind und gelinde erwärmt werden. In saurer Lösung dagegen oxydirt AsO_5 den Niederschlag von Hg_2Cl wieder.

Antimonoxyd verhält sich ebenso.

Die phosphorige Säure fällt in der Wärme sogleich Hg_2Cl.

Die unterphosphorige Säure reducirt schon in der Kälte.

Alle Oxydationsprocesse des Quecksilberchlorids sind anormal, da dieselben nur durch die Massenwirkung des Reductionsmittels zu Ende geführt werden können. Einzig die Einwirkung des Zinnoxyduls auf HgCl ist eine normale, sobald man das Zinnoxydulsalz zur Sublimatlösung zusetzt.

II. Das Goldchlorid ist ein energisches Oxydationsmittel. Dasselbe übt seine Einwirkung auf die Desoxydationsagentien aus, unter Abscheidung von Gold oder Goldoxydul. FeO, Cu_2O, SO_2, AsO_3, PO_3, SbO_3, PO, Hg_2O, SnO werden oxydirt unter Abscheidung von Gold (oder AuO). JH und $CfyH_2$ werden desgleichen oxydirt, jedoch scheidet sich kein Niederschlag ab. — Ich zweifle nicht, dass die Goldchloridlösung zur Bestimmung einzelner Körper als Titerflüssigkeit sich eignen würde. Die Oxydationsprocesse derselben in dieser Richtung näher zu studiren, war mir wegen Mangel an Material nicht gestattet.

III. Salpetrige Säure existirt an und für sich nicht in wässriger Lösung und kann dieselbe nur in Form von salpetrigsaurem Kali als Titerflüssigkeit benutzt werden.

Die Zersetzung in sauren Lösungen findet statt, unter Sauerstoffabgabe, indem ein Oxyd des Stickstoffs gasförmig entweicht. An die Stelle der Cohäsion tritt demnach die *Elasticität.* Es sei von vorn herein bemerkt, dass die Oxydationen mit salpetrigsaurem Kali anormal sind, da man nicht in der Gewalt hat, die Säure zu NO_2, NO oder N zu reduciren. Es hängt diess von der Temperatur, Zeit der Einwirkung, Säuregehalt der Flüssigkeit etc. ab.

FeO, Cu_2O, SnO, SO_2 werden kalt oder in gelinder Wärme schon oxydirt. Hg_2O und PO_3 werden bei andauerndem Erhitzen erst völlig oxydirt. JH wird in der Kälte und in jeder Verdünnung oxydirt. Ferrocyanwasserstoff wird ebenfalls in der Kälte leicht oxydirt; es findet hierbei jedoch eine tiefer eingehende Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs statt.

Die bis dahin vorgeführten Oxydationserscheinungen zeigten alle das Gemeinsame, dass die Cohäsion nur allein von Seiten des Oxydationsagens zur Geltung gebracht wurde. Es giebt jedoch auch einige Fälle, wo diese physikalische Kraft von Seiten des Reductionsagens zur Wirkung kommt. Bei der Oxydation des SH durch Eisenoxydsalze ist es die Cohäsion des ausscheidenden Schwefels, welche den Process der Oxydation von Seiten des Reductionsmittel einleitet. Auch die Elasticität wird von Seiten des Reductionsagens in den Wirkungskreis gezogen. So wird die Oxydation der Oxalsäure durch Chamäleon befördert, durch die Elasticität der ausscheidenden Kohlensäure. — Bisweilen wird die Cohäsion sowohl von Seiten des Reductions- als auch von Seiten des Oxydationsmittels zur Geltung gebracht. Der SH wird in der Wärme durch $AuCl_3$ oxydirt, indem S und Au getrennt sich abscheiden. Zuweilen treten Elasticität und Cohäsion zusammen auf, z. B. bei der Oxydation der Oxalsäure durch $AuCl_3$, wo metallisches Gold sich abscheidet und Kohlensäure gasförmig entweicht.

Am hervortretendsten in ihrer Wirkung ist die Cohäsion bei den Fällungsanalysen, hier verschwinden die chemischen Affinitäten meist bis auf Null.

B. Die chemischen Affinitäten, unterstützt durch die Wärme und Elektricität.

Die Einwirkung der Wärme bei Oxydations- und Reductionsanalysen wurde schon mehrfach besprochen. Meines Wissens ist die erste titrimetrische Methode, zu deren Vollführung die Wärme unbedingt erforderlich ist, die Bestimmung der Oxalsäure mit Chamäleon gewesen.

C. Mohr machte sodann die Beobachtung, dass eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung beim Erwärmen noch mehr Jod aufnimmt unter Bildung von Ferridcyankalium; und man in dieser Weise eine Flüssigkeit darstellen könne, welche in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums zeigt; bei dem Erkalten aber von ausgeschiedenem Jod braunroth gefärbt wird.

Fr. Mohr zeigte, dass die Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorür, wo Schwefelcyankalium als Indicator dient, bei Siedhitze eine vollkommen normale werde, während diese Methode bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz anormale ist (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 257).

Noch in höherem Grade wie die Wärme, scheint die Elektricität die Oxydationsprocesse zu unterstützen.

Die alkalische Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch Ferridcyankalium nicht oxydirt, selbst bei Siedhitze nicht. Leitet man einen schwachen galvanischen Strom (zwei Eisenzinkelemente) durch die Mischung beider Salze (bei Gegenwart von viel Aetznatron), so sieht man bald die gelbe Farbe des K_3Cfdy verschwinden. Es tritt eine Oxydation der unterschwefligen Säure ein.

Eine so auffallende Einwirkung des elektrischen Stroms habe ich bei anderen Zusammenstellungen nicht wieder beobachtet, obwohl ich eine grosse Anzahl von Versuchen in dieser Richtung angestellt habe. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob die Oxydation der S_2O_2 durch K_3Cfdy der directen Einwirkung des elektrischen Stroms zuzuschreiben ist, oder ob dieselbe nur als ein secundär stattfindender Process zu betrachten ist. — Ich habe diess eine Beispiel jedoch hier angeführt, um zu zeigen, dass die Elektricität auch im Gebiet der Oxydationsanalysen Wirkungen ausübt, die weder durch die chemische Affinität noch durch die Wärme vollbracht werden können.

Wenn bei der Bestimmung eines Körpers der Analytiker die Auswahl zwischen verschiedenen Methoden hat, so wird er jedenfalls diejenige auswählen, welche auf rationelle Grundlage sich stützt; um z. B. die arsenige Säure zu bestimmen, besitzen wir die Methoden, welche mit Chromsäure, mit Chamäleon in saurer, mit Jod in alkalischer Lösung die AsO_3 oxydiren. Alle diese Methoden können befriedigende Resultate geben; dennoch beruht allein die Methode mit Jodlösung auf rationeller Grundlage. Der Zweck meiner Arbeiten in diesem Journal

(LXXVIII, 193 u. LXXXI, 276) war der, den inneren Grund der Erscheinungen zu veranschaulichen, welche sich bei anormalen Methoden zeigen, um dadurch von vornherein ein Urtheil über die Zuverlässigkeit einer jeden titrimetrischen Methode zu empfangen. Es entstand dabei die Aufstellung eines Systems für die Oxydations- und Reductionsprocesse, welches in kurz gefassten Worten also lautet:

1. Gruppe (acidipathische) umfasst die bei der Oxydation Basen bildende Körper, welche nur in saurer Lösung durch Oxydationsmittel bestimmt werden können, die ihrerseits bei der Sauerstoffabgabe ebenfalls Basen bilden.

2. Gruppe (alkalipathische) umfasst die bei der Oxydation in Säuren übergehende Körper, welche nur in alkalischer Lösung mit solchen Oxydationsmitteln gemessen werden können, welche bei der Umsetzung eine Säure erzeugen.

3. Gruppe (intermediäre) befasst sich mit den Körpern deren, bei dem Oxydationsprocess entstehende Producte einen intermediären Charakter haben, d. h. als Basen und als Säuren fungiren, und demzufolge in sauren so wie in alkalischen Flüssigkeiten gemessen werden können.

4. Gruppe umfasst die Oxydationserscheinungen, bei denen ausser den chemischen Affinitäten noch andere physikalische Kräfte (Cohäsion — Wärme — Elektricität) einwirken*).

---

*) Herr J. Löwenthal (dies. Journ. LXXIX, 478) hat meine Arbeit: „Oxydations- und Reductionsanalysen", einer Kritik unterzogen. — L. findet, dass ich die Belege nicht mitgetheilt, wonach die alkalische Zinnoxydullösung gegen den im Wasser gelösten und den in der Luft vorhandenen Sauerstoff sehr empfindlich ist. Es scheint mir aber überflüssig, Belege für Thatsachen anzuführen, die längst bekannt sind.

L. findet ferner, dass die SO_2 in alkalischer Lösung nicht gemessen werden kann, weil dieselbe dann gegen Sauerstoff empfindlich ist, und schliesst daraus zurück, dass auch die Oxydation der SO_2 durch Jod (alkalisch) anormal sei. — Diese Folgerung ist mir unverständlich. L. findet dann, dass die Oxydation des SnO durch CrO_3 in saurer Flüssigkeit eine sehr genaue normale ist; er stützt

Alle diejenigen Methoden, welche sich diesem System nicht anpassen liessen, habe ich anormale Methoden ge-

---

sich dabei auf Versuche in einer früheren Arbeit (dies. Journ. LXXVI, 484), in welcher gezeigt wurde, dass das lufthaltige Wasser Unregelmässigkeiten hervorruft (wie solches auch schon Kessler vor langer Zeit angegeben). In dieser Arbeit findet L. ferner, dass auf Zusatz von Fe_2Cl_3 oder CuCl zum SnCl sich letzteres durch Chamäleon normal bei jeder Verdünnung titriren lasse. Betrachtet man jedoch die Beweise für diese letztere Behauptung, so findet man Analysen, welche durchschnittlich um 8 p.C. abweichen, oft aber auch 12 p.C. Differenz zeigen. — Indem nun L., auf solche Analysen gestützt, das Verhalten des Chamäleons zum SnO bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 oder CuCl normal findet, zieht er daraus den ferneren Schluss, dass die CrO_3 auf SnO ohne Zusatz von Fe_2Cl_3 und CuCl nur allein dann anormal einwirke, wenn lufthaltiges Wasser zugegen ist. Diese Schlussfolgerungen dürften des zureichenden Grundes entbehren.

L. hat zu beweisen gesucht, dass Chamäleon auf SnCl bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 und CuCl normal einwirke. Die Resultate sprechen gerade für das Gegentheil.

Nach den Versuchen L. wirkt der freie Sauerstoff bei Titrirungen des SnO mit Jod (in saurer Lösung) nicht ein, und er behauptet, diess Verhalten des Jods zum Zinnoxydul sei normal. Erwägt man nun die schwankenden Resultate, welche Fr. Mohr durchgängig bei den Zinnanalysen nach dieser Methode erhalten, erwägt man das Auffallende, dass Casselmann bei jeder Verdünnung der Zinnlösung weniger Jodlösung nöthig hatte, anstatt naturgemäss mehr zu verbrauchen, berücksichtigt man ferner die Thatsache, dass concentrirtes $SnCl_2$ mit JH in Jod und SnCl zerfällt, so ist nach meinem Dafürhalten hinreichend Grund vorhanden, die Einwirkung des Jods auf SnO in saurer Lösung eine anormale zu nennen.

Leider lassen alle unsere Reagentien auf SnO uns im Stich, sobald JH zugegen ist. Es ist desshalb unmöglich, durch ein Reagens nachzuweisen, dass SnO und J — und dass SnO, JH und CrO_3 unzersetzt unter gewissen Verhältnissen zusammmen bestehen können.

Der einzige Weg zu beweisen, dass CrO_3 auf SnO bei Gegengenwart von JH und Stärkelösung anormal einwirkt, ist derjenige, dass man titrimetrische Versuche mit luftfreiem Wasser anstellt, und meine Versuche in dieser Richtung haben mir zur Genüge bewiesen, dass die Quantität des Wassers die Zersetzungsgrenze zwischen SnO, JH und CrO_3 ändert.

10 C.C. SnCl + 5 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung erforderten 17,9 und 18,0 C.C. Chromlösung.

10 C.C. SnCl + 10 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung mit 1 Liter

nannt, ohne jedoch diese Methoden unbedingt zu verwerfen. Die anormalen Methoden geben sogar richtige Resultate, sobald der Titer der Normalflüssigkeit unter ganz denselben Verhältnissen ermittelt wird, unter welchen das Messen des zu bestimmenden Körpers vorgenommen wurde. Es werden solche Analysen also nur durch ein Vergleichen ausgeführt. Solche Methoden wird man nach meinem Dafürhalten jedoch nur dann anwenden, wenn man keine Auswahl besitzt, wie diess z. B. bei der Bestimmuug der Molybdänsäure durch Chamäleon der Fall ist.

Man kann durch die Masseneinwirkung eines Oxydationsagens einen Körper zuletzt oxydiren, wenn derselbe nicht im System steht. Es gelingt z. B., die AsO_3 durch einen grossen Ueberschuss von CrO_3 in saurer Lösung in AsO_5 überzuführen. Das Gleiche gilt von den Reductionen. Eine Eisenoxydsalzlösung lässt sich nur durch die Massenwirkung der schwefligen Säure völlig reduciren. Eine Kupferoxydlösung lässt sich nur durch die Massenwirkung des Zinnchlorürs völlig reduciren. — Auf solche Reactionen stützen sich die Restmethoden. (Kessler's Bestimmungen der AsO_3 mit überschüssiger CrO_3 und Bestimmung der letzteren mit Eisenoxydullösung). Solche Methoden haben nur so lange Berechtigung zu ihrer Existenz, als Methoden auf directe Oxydation sich stützend, nicht existiren.

Für die volumetrische Analyse hat die Durcharbeitung der Oxydations- und Reductionserscheinungen auch einigen Erfolg gehabt. Einige neue Combinationen halte ich einer praktischen Anwendung fähig.

Das Ferridcyankalium ist ein Agens für Oxydationen bei Gegenwart von ätzenden Alkalien. SO_2, AsO_3, SbO_3 und SnO in Aetznatron gelöst werden durch K_3Cfdy in

---

in Kohlensäureatmosphäre ausgekochtem Wasser versetzt erforderten 16,9 C.C. Chromlösung.

Die übrigen von L. angeregten Punkte haben im Verlauf dieser Arbeit ihre Erledigung gefunden. — Die Angabe L., dass Zinnoxydul und Eisenoxydul in doppelt-kohlensaurem Natron gelöst, die Chromsäure nicht mehr reduciren, ist meinen Versuchen zufolge unrichtig.

der Wärme oxydirt und die Endreaction kennzeichnet sich scharf durch die gelbe Farbe des überschüssigen K_3Cfdy. — Ferner haben sich das $AuCl_3$ und das HO_2 als Titerflüssigkeiten erwiesen, die einer vielfachen Anwendung fähig sind.

Den 18. Januar 1861.

XXXV.

Ueber Bibrombernsteinsäure und künstliche Weinsäure.

Den in einer früheren Mittheilung angedeuteten nahen Zusammenhang zwischen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure (dies. Journ. LXXVIII, 341) haben W. Perkin und F. Duppa experimentell nachgewiesen, durch Ueberführung der Bernsteinsäure in Weinsäure. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XIII, p.* 103). Sie haben diese Umwandlung mittelst der Bibrombernsteinsäure bewerkstelligt deren Darstellung folgende ist.

Man erhitzt gleiche Volumen Succinylchlorid und Brom, in einer starken Glasröhre eingeschmolzen, mehre Stunden lang bis 130°, öffnet die erkaltete Röhre mit grosser Vorsicht, damit der stürmisch entweichende Bromwasserstoff nicht den Inhalt herausschleudere und behandelt die ölige Flüssigkeit, in welcher der Hauptbestandtheil Bibromsuccinylchlorid ist, zuerst mit dem 3fachen Volum Wasser. Hierbei scheidet sich schon eine ziemliche Quantität von Bibrombernsteinsäure krystallisirt aus und diese wäscht man auf einem Filter mit Wasser aus, löst sie in nicht zu concentrirtem kohlensauren Natron auf und trennt diese Lösung durch Filtration von einer geringen Beimengung einer ölartigen Substanz. Die Lösung des bibrombernsteinsauren Natrons versetzt man mit Salpetersäure und die hierbei ausgeschiedene Säure wäscht man mit kaltem Wasser aus.

Die im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Bibrombernsteinsäure entspricht der Formel

$$C_8(H_4Br_2)O_8, \text{ in 100 Th.}$$

			Berechnet.
C	17,36	—	17,39
H	1,60	—	1,44
Br	—	58,20	57,97
O	—	—	23,20

Sie löst sich leicht in Alkohol und noch leichter in Aether, schwer in kaltem, besser in heissem Wasser. Aus letzterem scheidet sie sich in opaken Prismen aus, welche in schwacher Hitze decrepitiren, in stärkerer Bromwasserstoff entwickeln.

Von den Salzen bemerken die Verf. nur, dass das Natronsalz leicht löslich sei und Krystallwasser zu binden scheine und dass das Kalisalz krystallinisch und wenig löslich sei.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung von Silbernitrat mit einem der vorher genannten Salze bereitet, ist in Wasser fast unlöslich und besteht, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet aus $C_8H_2Br_2Ag_2O_8$.

Wird dieses Salz so lange im Wasser gekocht, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so hat sich Bromsilber ausgeschieden und die Lösung enthält dann ausser ein wenig Silber *Weinsäure* und eine andere syrupartige Säure, welche die Verf. für Brenztraubensäure ansprechen. Um die Weinsäure zu erhalten, wird das Filtrat vom Bromsilber mit ein wenig Salzsäure vom Silber befreit und zum Syrup eingedampft, über Schwefelsäure stehen gelassen. Es scheiden sich dann grosse Krystalle der Weinsäure aus, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von der anhängenden syrupdicken Lösung der Pyrotraubensäure befreit.

Zur Verification der Weinsäure wurde aus den Krystallen das saure weinsaure Kali dargestellt, welches bei der Analyse die Zusammensetzung $C_8H_5KO_{12}$ lieferte.

Die Entstehung der Weinsäure erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_8H_2Br_2Ag_2O_4 + 4\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 2AgBr.$$

Die Entwickelung der Kohlensäure bei diesem Vorgang setzen die Verf. auf Rechnung eines Theiles der sogleich nach der Entstehung sich zersetzenden Weinsäure, wodurch eben die Bildung der Brenztraubensäure ihre Erklärung finden würde.

XXXVI.

Gebromte Bernsteinsäuren und deren Umwandlung in Aepfelsäure und Weinsäure.

Gleichzeitig mit Perkin und Duppa (s. vorstehende Abhandlung.) ist es A. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 120) gelungen, aus der Bibrombernsteinsäure die Weinsäure, aus der Monobrombernsteinsäure die Aepfelsäure darzustellen. Der Verf. war mit Perkin und Duppa's Versuchen schon bekannt und giebt daher von seinen Resultaten nichts als die Darstellung und Analyse der Bibrombernsteinsäure und über die daraus gewonnene Weinsäure die bemerkenswerthe Notiz, dass sie die Ebene des polarisirten Lichts nicht ablenke. Darnach müsste sie entweder die inactive Weinsäure Pasteur's oder Traubensäure sein.

Die Darstellung der *Bibrombernsteinsäure* bewerkstelligte der Verf. auf viel einfacherem Wege als die beiden andern Forscher. Er erhitzte 12 Th. Bernsteinsäure, 33 Th. Brom und 12 Th. Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 150°—180°, löste die entstandene graue Krystallmasse in kochendem Wasser, entfärbte mit Thierkohle und erhielt beim Erkalten grosse farblose Krystalle $C_8H_4Br_2O_8$, in 100 Th.

				Berechnet.
C	17,36	17,43	17,53	17,39
H	1,59	1,59	1,58	1,45
Br	—	58,56	58,53	57,99
O	—	—	—	23,17

Das Silbersalz zerlegt sich so leicht, dass es nicht rein erhalten werden kann und als Zersetzungsproduct tritt Weinsäure auf. Um diese nachzuweisen, wurde das Filtrat vom Bromsilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft, mit Ammoniak neutralisirt und durch Chlorbaryum zersetzt. Das Barytsalz versetzte man mit Schwefelsäure und das Filtrat dampfte man zur Krystallisation.

Die *Monobrombernsteinsäure* bildet sich, wenn eine viel grössere Menge Wasser vorhanden ist, als bei der Darstellung der Bibrombernsteinsäure, gleichgültig, ob Brom und Bernsteinsäure in denselben oder andern Verhältnissen genommen werden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht ausser Bromwasserstoff auch Kohlensäure und der Inhalt besteht aus einer gelben Flüssigkeit mit wenigen braunen Krystallwarzen. Diese sind die Monobrombernsteinsäure und die Flüssigkeit enthält ebenfalls diese Säure gelöst. Von Bibrombernsteinsäure bildet sich bei diesem Process nichts.

Die reine Monobrombernsteinsäure bildet kleine farblose Krystalle, die selbst in kaltem Wasser sich reichlich lösen und weit schwieriger anschiessen, als die von zweifach gebromter Säure. Sie bestehen aus $C_8H_5BrO_8$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	24,52	24,37
H	2,68	2,54
Br	40,78	40,41
O	—	32,48

Das unlösliche Silbersalz derselben zerlegt sich sehr leicht, schon in der Kälte und um daraus Aepfelsäure zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen. Es wird Silberoxyd in die Lösung der Säure eingetragen und gekocht, vom Bromsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Die krystallinisch erstarrte Masse löst man in Wasser, neutralisirt sie mit Barytwasser und dampft ab. Es scheidet sich äpfelsaurer Baryt $C_8H_4Ba_2O_{10}$ als amorphes Pulver aus und dieses kann man in Ammoniaksalz umwandeln, um damit die ge-

eigneten Reactionen, Reduction von Goldchlorid, Fällung mit Bleizucker etc. vorzunehmen.

Durch die angeführten Thatsachen ist es unbezweifelt dargethan, dass Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure in naher Beziehung zu einander stehen und zwar so wie die Essigsäure zur Glykolsäure und Glyoxylsäure.

XXXVII.
Notizen.

1) *Hygroskopie des Bleioxydes.*

Bei Mittheilung der Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften einiger pulverförmiger Körper (dies. Journ. LXXXI, 180) ist nicht darauf Rücksicht genommen worden, dass das Bleioxyd in feuchter kohlensäurehaltiger Luft eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt. Bei Versuchen, die Hr. Förster hierüber angestellt hat, erhielt er folgende Resultate:

Käufliche präparirte Bleiglätte verlor beim gelinden Glühen 10,103 p.C. Ein anderer Theil wurde in einer Glasröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt. Es wurden erhalten 7,070 p.C. Wasser, die Glätte enthielt demnach 2,033 p.C. Kohlensäure.

16 Grm. derselben Bleiglätte wurden nach gelindem Glühen unter eine Glocke mit feuchter Luft gebracht. Nach 216 Stunden (Temperatur 12°—16°) hatte sie um 1,451 Grm. oder um 9,006 p.C. zugenommen. Bei directer Bestimmung des aufgenommenen Wassers ergab sich 7,511 p.C. Wasser, demnach 1,459 p.C. Kohlensäure. E.

---

2) *Die Binitrotoluylsäure,*

welche Noad durch Auflösen der Nitrotoluylsäure in siedender Schwefel-Salpetersäure nicht erhielt, hat Temple

(Ann. d. Chem. und Pharm. CXV, 277) auf diese Weise bekommen, indem er 2 Tage lang digerirte. Bei Zusatz von Wasser schied sich die Binitrotoluylsäure in Krystallen ab, die aus Wasser umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{16}H_6(NO_4)_2O_4$ hatten.

			Berechnet.
C	42,54	42,30	42,48
H	2,94	2,88	2,65

Damit stimmt die Analyse des Silbersalzes überein, welches 32,30 p.C. Silber enthielt, während die Rechnung für $C_{16}H_5(NO_4)_2AgO_4$ 32,43 p.C. verlangt.

---

3) *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrophenylendiamin.*

Die von Gottlieb beschriebene carmoisinrothe Base, Nitrazophenylamin, welche A. W. Hofmann Nitrophenylendiamin nennt, verwandelt sich bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine neue Säure, welche folgende Eigenschaften besitzt. (Ann. der Chem. u. Pharm. CXV, 249).

Aus der erkalteten Lösung abgeschieden, weisse glänzende Krystallnadeln, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, bedeutend in Alkohol und Aether löslich. Schmelzpunkt 211°. Sublimirt bei etwas höherer Temperatur zu Prismen, zersetzt sich aber dabei theilweis. Zusammensetzung $C_{12}H_4N_4O_4$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	43,92	—	43,90
H	2,62	—	2,44
N	—	34,32	34,15
O	—	—	19,51

Die Formel bestätigt sich durch die Analyse des Silber- und Kalisalzes.

Die Substanz ist eine schwache Säure, die sich zwar in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst, ohne jedoch deren Reaction aufzuheben, und ohne selbst die Kohlensäure auszutreiben.

Silbersalz. Die möglichst gesättigte Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen

amorphen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen lebhaft verpufft und aus $C_{12}H_3AgN_4O_4$ besteht.

Das *Kalisalz* bildet deutliche abgeplattete Prismen, die sich schwer in Kalilauge, leicht in Wasser und Alkohol lösen und aus $C_{12}H_3KN_4O_4$ bestehen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, ist aber sehr unbeständig. Seine Lösung wird durch Eisenoxydulsalze braunroth, durch Eisenoxydsalze rehfärbig, durch Blei-, Zink-, Mangan- und Quecksilbersalze weiss, durch Kupfersalze hellblau, durch Nickelsalze hellgrün, durch Baryt- und Kalisalze gar nicht gefällt.

Die Bereitung der carmoisinrothen Base hatte Vinc. Hall theils nach Gottlieb's Verfahren aus dem Phenylcitraconimid, theils aus Phenylsuccinimid vorgenommen, indem er letzteres durch Salpeter-Schwefelsäure in Binitrophenylsuccinimid und dieses durch Schwefelammon in die Base überführte. Diese wurde vom Verf. in salpetersaures Salz verwandelt und die mässig concentrirte Lösung desselben mit salpetriger Säure behandelt. Beim Erkalten der sich von selbst erhitzt habenben Flüssigkeit schied sich die neue Säure in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen waren. Giebt man der Base die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, so erklärt sich die Entstehung der neuen Säure auf analoge Weise wie die des Diazodinitrophenols Griess', indem in ihr 1 At. N an die Stelle von 3 At. H der Base getreten ist und dadurch glaubt der Verf. erwiesen, dass Gottlieb's Base die rationelle Zusammensetzung und Bezeichnung des Nitrophenylendiamins bekommen müsse, obwohl das Phenylen selbst noch nicht bekannt ist.

---

4) *Analyse von Meteoreisen.*

1. *Das Meteoreisen vom Bemdego bei Bahia* (Brasilien), über welches Spix und Martius genauere Mittheilung gemacht haben, ist von C. Martius jun. (Ann. d. Chem.

u. Pharm. CXV, 92) nochmals untersucht, nachdem schon Wollaston und Fikentscher dasselbe analysirt hatten.

Ein längliches 1220 Grm. schweres Stück wurde auseinandergesägt, die Flächen polirt und geätzt. Das Aeussere des Eisens war wenig oxydirt, sein Bruch zackig grossblätterig, seine Härte fast die des Stahls. Spec. Gew. = 7,69. Passiv. In dem Innern des Stückes fand sich ein 2½ Zoll langer Stab von grossblättrigem Schwefeleisen (Magnetkies), der wahrscheinlich so lang wie das ganze Stück (6 Zoll) war, aber beim Abschlagen zersprungen ist.

Die angeätzten Flächen zeigen an der dem Schwefeleisen entgegengesetzten Seite die bekannten Streifen von glänzendem blassgelben Schreibersit, während die Grundmasse aus unregelmässig durcheinander verwachsenen Parthien ohne sogen. Einfassungsleisten besteht. An manchen Stellen ist der Schreibersit so angehäuft, dass er als zusammenhängendes Skelett zurückbleibt, wenn man das Eisen in verdünnte Salpetersäure legt.

Die Zusammensetzung eines an Schreibersit armen Bruchstücks ergab in 100 Th.

Fe	88,485
NiCo	8,589
P	0,531
Schreibersit	0,374
Kohle u. weisses Mineral	0,072
	98,051

2. *Ein 2750 Grm. schweres Meteor-Eisen aus Mexico* hat Schleiden mitgebracht und es befindet sich jetzt in Wöhler's Besitz. Es ist rundlich keilförmig, auf der Oberfläche stark oxydirt. Die polirten Schnittflächen zeigten beim Anätzen schöne Figuren mit feinen Einfassungsleisten von glänzendem Schreibersit, ähnlich wie die Stein'sche Masse. Es ist nicht passiv. Nach Martius jun. hat es 7,85 spec. Gew. und besteht aus

Fe	89,22
NiCo	9,51
P	0,20
Schreibersit	0,06
Kohle u. weisses Mineral	0,24
	99,23

XXXVIII.
Ueber das Retèn.

Von

J. Fritzsche.

Mit dem Namen Retèn schlage ich vor den Kohlenwasserstoff zu benennen, welcher vor einigen Jahren von C. Knauss in den Destillationsproducten eines Theers von Nadelhölzern entdeckt, und im Jahre 1858 fast gleichzeitig von Prof. Fehling*) und von mir**) beschrieben worden ist. Die verschiedenen Resultate, welche sowohl Fehling und ich bei der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs, als auch Knauss***) und ich bei der Untersuchung der Verbindung desselben mit Pikrinsäure erhalten hatten, machten eine nochmalige Untersuchung dieses Körpers nothwendig, sie jetzt aber selbst vorzunehmen wurde ich durch den Umstand veranlasst, dass ich den neuen Körper auch in der Natur fertig gebildet antraf. In Folge meiner Bemühungen, mir für meine Untersuchungen der festen Kohlenwasserstoffe auch von den in der Natur vorkommenden derartigen Substanzen Proben zu verschaffen, gelangte ich durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. E. Schmid in Jena in den Besitz einer vom Herrn Apotheker Dr. Schmidt in Wunsiedel gesammelten Menge des Fichtenholzes, welches schon vor mehr als 20 Jahren von Herrn Fikentscher in Redwitz in einem trocknen Torflager in der Nähe des Fichtelgebirges aufgefunden worden war, und zwischen dessen Jahresringen dünne Schichten eines zu verschiedenen Zeiten von Trommsdorff,†) Bromeis††) und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 388.

**) Bull. phys.-math. XVII, p. 68; dies. Journ. LXXV, p. 281.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 392. Anmerkung.

†) Ann. d. Pharm. von Liebig, Trommsdorff u. Merk XXI. p. 126.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, p. 304.

Clark*) beschriebenen Kohlenwasserstoffs vorkommen. Bei der Untersuchung dieser Schichten gelang es mir nun zwar nicht, wie ich gehofft hatte, eine Verbindung des von Bromeis mit dem Namen *Fichtelit* belegten Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure hervorzubringen, so dass ich die Hoffnung, auf diesem Wege die trotz Clark's neuesten Untersuchungen noch immer zweifelhafte Formel für den *Fichtelit* festzustellen, aufgeben musste; allein ich fand in jenen Schichten neben dem *Fichtelit* noch in sehr geringer Menge einen anderen, mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung eingehenden Körper, welcher sich in der Folge als identisch mit dem von Knauss entdeckten Kohlenwasserstoffe erwies, und unstreitig auch derselbe ist, welchen Trommsdorff beschrieben und analysirt hat. Beide Körper lassen sich auf dem Holze in ihrem natürlichen Zustande schon dem äusseren Ansehen nach von einander unterscheiden; das Retén fand ich nur gleichsam als dünnen Anflug auf dem Holze in der Form kleiner, fettglänzender Schüppchen, welche sich beim Abnehmen mit der Spitze eines Messers weich anfühlen, während der *Fichtelit* compacte, harte und spröde krystallinische Rinden von oft zollanger Ausdehnung und bis zu einer Linie Dicke bildete, deren Glanz dem des Reténs bedeutend nachsteht. Ein anderes Unterscheidungsmerkmal besteht darin, dass das Retén, wenn man eine kleine Menge davon auf einer Glasplatte in einem Tropfen Aether auflöst, sich beim Verdampfen desselben sogleich wieder in fester Form ausscheidet, während unter gleichen Umständen der *Fichtelit*, wie schon Bromeis angiebt, in halbflüssigem, zähen Zustande zurückbleibt, aus welchem er in vollkommener Ruhe erst nach einiger Zeit in den krystallinischen übergeht. Löst man endlich ungefähr gleiche Mengen von Retén und Pikrinsäure auf einer Glasplatte in einem Tropfen Aether auf, so scheidet sich beim Verdampfen eine tiefgelbe Verbindung der beiden Körper in mikroskopischen Nadeln aus, während man mit reinem *Fichtelit* unter gleichen Um-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 236.

ständen nur Krystalle von Pikrinsäure ohne Spuren einer Verbindung der beiden Körper erhält.

Das Retén findet sich aber in dem genannten Holze nicht bloss in den *Fichtelit* führenden Schichten, sondern das ganze Holz ist davon mehr oder weniger durchdrungen, und auf folgende Weise ist es mir gelungen, aus dem mir zu Gebote stehenden Materiale eine zur Untersuchung hinreichende Menge reinen Reténs zu gewinnen. Nach gehöriger Zerkleinerung wurde das Holz mit starkem Alkohol ausgekocht, dieser grösstentheils wieder abdestillirt und die rückständige trübe, rothbraune Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Dabei schied sich ein weicher harzartiger, nur wenig bräunlich gefärbter, und ein harter rothbrauner, extractartiger Körper*) ab, zu deren Trennung ich die trockne Masse mit Schwefelkohlenstoff übergoss, welcher den harzigen Körper löste, den anderen aber ungelöst liess; nachdem letzterer auf einem Filter vollständig mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen worden war, wurde der Schwefelkohlenstoff von der Lösung abdestillirt und als Rückstand ein halbflüssiges harzartiges Product ohne Spuren von krystallinischer Structur erhalten. Als nun dieses in einer kleinen Menge Benzin gelöst und die Lösung kochend mit Pikrinsäure gesättigt worden war, schieden sich nach dem Erkalten gelbe Krystallnadeln aus, deren Menge sich allmählich vermehrte, so dass endlich die Flüssigkeit fast ganz mit ihnen erfüllt war. Der Krystallblei wurde auf ein Filter gebracht, und als von diesem nichts mehr abfloss, zwischen Papier gepresst, auf welchem eine gelbe, krystallinische Masse zurückblieb; diese nun in kochendem Alkohol gelöst, dem noch ein Ueberschuss von Pikrinsäure zugesetzt worden war, gab beim Erkalten eine reichliche Krystallisation eines tiefgelben, nadelförmigen Körpers, welcher schon in seinem äusseren Ansehen die grösste Aehnlich-

*) Von diesem Körper, den ich vielleicht später einmal weiter untersuchen werde, will ich hier nur vorläufig anführen, dass er die Eigenschaften einer Säure besitzt, in Wasser fast unlöslich, in Kali und Natron aber leicht löslich ist und aus dieser Auflösung durch Säuren in hellbraunen gelatinösen Flocken gefällt wird.

keit mit der Pikrinsäureverbindung des Knauss'schen Kohlenwasserstoffs zeigte, und bei genauerer Untersuchung, wie es die weiter unten mitzutheilenden analytischen Resultate darthun werden, sich als vollkommen identisch mit ihr erwies.

Das Vorkommen des Retèns in der Natur ist aber nicht auf das Torflager am Fichtelgebirge allein beschränkt, sondern es findet sich auch in einem Braunkohlenlager bei Uznach im Canton St. Gallen. Schon beim Lesen der Abhandlung von E. Kraus*) über den *Scheererit* von Uznach wurde ich unwillkührlich zu der Annahme geführt, dass die Substanz, welche Kraus dort sowohl als fettglänzende Blättchen auf dem fast unveränderten Holze von Kieferstämmen fand, als auch aus diesem Holze durch Ausziehen mittelst Alkohols gewann, nichts anderes als Retèn gewesen sein könne, ich erhielt aber auch eine directe Bestätigung des Vorkommens des Retèns in jenem Braunkohlenlager. Bei einem Besuche in Bonn war ich nämlich durch die Güte des Herrn Prof. Landolt in den Besitz einer kleinen Menge einer mit dem Namen Scheererit bezeichneten Substanz von mir unbekanntem Fundorte gelangt, welche ich zwar nicht der Analyse unterwerfen konnte, aber in ihren Eigenschaften als wenigstens grösstentheils aus Retèn bestehend erkannte, und jetzt erhalte ich auf meine Anfrage wegen des Fundortes eine bestimmte Antwort, dass die Substanz von Uznach herstamme. Das Vorkommen dieser Substanz stellt sich demnach bei Uznach ganz als dasselbe heraus, wie am Fichtelgebirge, und so wie dort kommen auch hier zwei Substanzen in dem Holze vor; ob die zweite von Uznach, welche von Stromeyer Scheererit genannt, und so viel ich weiss nur von Macaire-Prinsep**) untersucht worden ist, identisch mit Fichtelit sei, lässt sich zwar mit völliger Sicherheit erst durch eine Wiederholung der Untersuchung dieser Substanz entscheiden, allein ich stehe

---

*) Pogg. Ann. XLIII, 1833. p. 141.

**) *Bibl. univ. de Genève XIV année T. XL. Sciences et arts. p. 68.* — Pogg. Ann. XV, p. 294.

nicht an, beide Körper schon nach den gegenwärtigen Daten für identisch zu erklären, und bin überzeugt, dass sich Macaire-Prinsep's Angaben über die Zusammensetzung *) als unrichtig ergeben, die über die Temperatur aber, bei welcher dieser Körper vollkommen überdestilliren soll, dahin berichtigen werden, dass mit dem Destilliren nicht ein Sieden, sondern bloss ein Verflüchtigen gemeint ist, welches ich auch beim Fichtelit in derselben Weise beobachtet habe. Der Scheererit von Uznach hat dasselbe Schicksal gehabt, wie der Fichtelit vom Fichtelgebirge, denn gleich wie bei letzterem einerseits Trommsdorff und andererseits Bromeis und Clark, so erhielten bei jenem Macaire-Prinsep einerseits und Kraus andererseits bei der Elementaranalyse ganz verschiedene Resultate, aus denen man folgern musste, dass in beiden Fällen verschiedene Körper zu den Analysen verwendet worden seien. Die von Trommsdorff und Kraus untersuchten Körper sind schon 1843 von Schrötter **) für identisch erklärt worden, und jetzt kann als mit Bestimmtheit ausgemittelt betrachtet werden, dass beide ihrer Hauptmasse nach Retén waren; die von Macaire-Prinsep, Bromeis und Clark untersuchten Körper sind nun meiner Meinung zufolge unter sich ebenfalls identisch, vom Retén aber ist der ihnen gemeinschaftliche Kohlenwasserstoff wesentlich verschieden und gehört sogar einer ganz anderen Abtheilung der Kohlenwasserstoffe an, welche weder mit Pikrinsäure noch mit Schwefelsäure Verbindungen einzugehen vermag.

Endlich kommt das Retén auch noch in fossilen Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark vor, denn das in ihnen vor ungefähr 20 Jahren von Steenstrup entdeckte und in deutschen Zeitschriften

---

*) Wie wenig Vertrauen Macaire-Prinsep's Analyse des Scheererit verdient, geht aus seinen in der derselben Abhandlung p. 72 für die Zusammensetzung des Naphtalins gegebenen Zahlen hervor.

**) Pogg. Ann. LIX, p. 54.

von Prof. Forchhammer beschriebene Phylloretin,*) von welchem ich eine Probe der gütigen Mittheilung des letztgenannten Gelehrten verdanke, stehe ich nicht an, für identisch mit Retèn zu erklären; mit diesem stimmt es sowohl in der Mehrzahl seiner physikalischen Eigenschaften, als auch namentlich in dem Verhalten gegen Pikrinsäure überein, welche damit eine von der charakteristischen Retènverbindung nicht zu unterscheidende Verbindung eingeht. Die in den Angaben über den Schmelzpunkt der beiden Körper, so wie auch über ihre Zusammensetzung existirenden Differenzen werden sich gewiss zum Vortheile meiner Ansicht aufklären, wenn man einmal grössere Mengen der natürlichen Substanz zur Untersuchung haben wird.

Nach dieser Erörterung über die Verhältnisse des Vorkommens des natürlichen Retèns will ich nun zuerst über die Gründe Rechenschaft ablegen, welche mich bei der Wahl des Namens für dasselbe geleitet haben. Alles spricht nämlich dafür, dass das Retèn ein Zersetzungsproduct des Harzes sei. Erstens findet sich das natürliche Retèn nur im Holze von Nadelhölzern; das Holz vom Fichtelgebirge ist vom Prof. Unger**) bei der mikroskopischen Untersuchung mit Bestimmtheit als das von *Pinus sylvestris* erkannt worden, und von dem Scheererit führt Kraus an, dass er sich ausschliesslich in Kieferstämmen und namentlich an den Stellen finde, welche auch bei den jetzigen Nadelhölzern am harzreichsten sind, wesshalb sich der Gedanke aufdränge, dass derselbe aus dem Harze entstanden sei. Zweitens ist das künstliche Retèn aus dem Theer der Rothfichte gewonnen, welche den Angaben von Knauss***) zufolge im Archangelschen Gouvernement ausschliesslich zur Theerbereitung dient, nachdem vorher ihr Harzgehalt durch im Verlaufe von mehreren Jahren fortschreitendes Abschälen der Rinde vermehrt worden ist. Diess führte Knauss, wie er mir brieflich unter dem 20.

---

*) Dies. Journ. XX, p. 459. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, p. 39.

**) Pogg. Ann. LIX, p. 55 Anmerkung.

***) *Bulletin de l'Acad. des sciences de St. Pétersbourg. I, p. 124.*

Nov. 1858 mittheilte, zu der Meinung, dass sein Kohlenwasserstoff wohl als ein Zersetzungsproduct des Harzes betrachtet werden müsse und er fügt hinzu: „Bestätigung dieser Hypothese wäre, wenn es gelänge, aus dem Colophonium den Kohlenwasserstoff darzustellen, ein Versuch, welchen auszuführen ich mir schon lange vorgenommen habe." Diese Hypothese scheint mir jedoch nach Feststellung der angeführten Thatsachen keiner weiteren Bestätigung zu bedürfen,*) und indem ich daher als bewiesen betrachte, dass aus dem Harze der Nadelhölzer sowohl bei langsamer Vermoderung des davon durchdrungenen Holzes, als auch unter gewissen Umständen bei der Einwirkung höherer Temperatur unter anderen Producten auch der hier in Rede stehende Kohlenwasserstoff entsteht, so scheint mir die Ableitung des Namens Retèn von der griechischen Bezeichnung für Harz hinreichend gerechtfertigt. Die Endsilbe èn scheint mir am geeignet-

*) Nichts desto weniger habe ich die Darstellung des Retèns direct aus dem Colophon versucht, in der Hoffnung, dabei vielleicht auch zu ermitteln, ob nicht das Retèn identisch sei mit dem von Pelletier und Walter in den Destillationsproducten des Harzes entdeckten Metanaphtalin (*Ann. de Chim. et de Phys. LXVII, p. 296*), dessen Namen Dumas in Rétisterène umgeändert hat (*Compt. rend. hebd. T. VI, p. 465)*. Dabei bin ich aber zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieser Gegenstand ein besonderes Studium erfordert, denn als ich Colophon in einer kleinen Glasretorte destillirte und die Dämpfe durch einen auf einer Länge von 2 Fuss rothglühenden Flintenlauf streichen liess, erhielt ich ausser flüssigen Producten und Naphtalin noch mehr als einen festen, mit Pikrinsäure sich verbindenden Körper; ob einer von diesen Retèn sei, konnte ich noch nicht ausmitteln, denke aber diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. In Bezug auf das Rétisterèn kann ich nicht umhin zu bemerken, dass es in mehreren seiner Eigenschaften mit dem Retèn übereinstimmt; verschieden von letzterem ist es der Beschreibung zufolge durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen Schwefelsäure und seinen geringeren Wasserstoffgehalt. Alle diese Verschiedenheiten könnte man aber durch die Annahme erklären, das untersuchte Rétisterèn sei unreines, noch mit einem anderen Kohlenwasserstoffe gemengtes Retèn gewesen, eine Annahme, für welche ich meine vielfachen Erfahrungen über die Schwierigkeit der Trennung der festen Kohlenwasserstoffe von einander als Stütze anführen kann; nur neue Untersuchungen können darüber Aufschluss geben.

sten zur Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen sowohl, als auch im Besonderen für diejenigen, welchen das Retèn sich anschliesst, weshalb ich auch vorschlage, für das Benzin und Naphtalin die schon früher dafür gebrauchten Namen Benzèn und Naphtalèn *) wieder einzuführen.

Welche ist nun aber die wahre Zusammensetzung des Retèns? Da Fehling bei seinen Analysen im Mittel 0,51 p.C. Kohlenstoff weniger, und 0,76 p.C. Wasserstoff mehr als ich erhalten hatte, was für den Wasserstoff ungefähr 10 p.C. der ganzen Menge nach der von mir aufgestellten Formel beträgt, so waren neue Analysen unerlässlich; solche sind nun in meinem Laboratorio durch Herrn J. Olivier mit einem Reste von demselben Präparate ausgeführt worden, welches zu den früheren Analysen gedient hatte, und folgendes sind die Resultate derselben.

I. 0,344 Grm. Retèn gaben 1,130 Grm. Kohlensäure = 92,27 p.C. Kohlenstoff, und 0,2355 Grm. Wasser = 7,83 p.C. Wasserstoff.

II. 0,4745 Grm. Retèn gaben 1,611 Grm. Kohlensäure — 92,59 p.C. Kohlenstoff, und 0,329 Grm. Wasser = 7,70 p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus diesen Analysen beträgt 92,46 p.C. Kohlenstoff und 7,73 p.C. Wasserstoff, Zahlen, durch welche meine früheren Resultate (92,19 Kohlenstoff und 7,60 Wasserstoff) bestätigt werden.

Eine weitere Bestätigung haben diese Zahlen durch die Analysen des aus dem Holze vom Fichtelgebirge ausgezogenen Retèns und seiner Verbindung mit Pikrinsäure geliefert, welche ebenfalls von Herrn Olivier ausgeführt worden sind und folgende Resultate gegeben haben.

III. 0,478 Grm. der auf die obenangegebene Weise aus dem genannten Holze erhaltenen und umkrystallisirten Pikrinsäureverbindung gaben 1,099 Grm. Kohlensäure =

*) Benzèn führt Gerhardt (*Traité de Chim. org. III, p. 2*) als synonym mit Benzin an, und Naphtalèn brauchte schon 1838 Dumas in seinem Berichte über Pelletier's und Walter's eben citirte Arbeit.

62,70 p.C. Kohlenstoff, und 0,206 Grm. Wasser = 4,79 p.C. Wasserstoff.

IV. 0,461 Grm. derselben Verbindung gaben 1,0495 Grm. Kohlensäure = 62,08 p.C. Kohlenstoff, und 0,194 Grm. Wasser = 4,67 p.C. Wasserstoff.

V. 0,353 Grm. des aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben 1,1945 Grm. Kohlensäure = 92,29 p.C. Kohlenstoff, und 0,2495 Grm. Wasser = 7,85 p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus III. und IV. = 62,40 p.C. Kohlenstoff und 4,73 p.C. Wasserstoff stimmt aber mit dem Mittel aus meinen früheren Analysen (62,67 Kohlenstoff und 4,55 Wasserstoff) hinreichend überein, um ausser der Bestätigung meiner früheren Zahlen auch zugleich die Identität der beiden Pikrinsäureverbindungen ausser allen Zweifel zu setzen, und eben so beweist die Analyse V. auch die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe, deren physikalische und chemische Eigenschaften vollkommen dieselben sind.

Wie nahe nun aber auch die hier mitgetheilten neuen Resultate mit meinen früheren übereinstimmen, so hielt ich es doch für unerlässlich, zur definitiven Feststellung der Formel des Retèns noch einen anderen Anhaltspunkt zu suchen, und als solcher schien mir am geeignetsten eine Sulfosäure, deren Existenz ich schon durch das in meiner Abhandlung angegebene Verhalten des Retèns gegen Schwefelsäure constatirt hatte. Auch Knauss hatte sich seitdem von der Existenz einer solchen Säure überzeugt, und mir in dem obenerwähnten Briefe die Resultate seiner Untersuchungen darüber mitgetheilt; da jedoch diese Resultate unter einander nicht hinreichend übereinstimmten, so unterblieb ihre Veröffentlichung. Jetzt habe ich im Einverständnisse mit ihm, nachdem er bei seiner Anwesenheit in St. Petersburg im verflossenen Sommer mich mit neuem Materiale zu versehen die Güte gehabt hatte, die in Folgendem mitzutheilenden Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Retèn ausgeführt.

Trägt man Retèn in Schwefelsäurehydrat ein, so sieht man bald eine Auflösung beginnen, welche sich durch eine Bräunung der Säure zu erkennen giebt, und lässt man die beiden Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur hinreichend lange mit einander in Berührung, so löst sich das Retèn in sehr bedeutender Menge auf. Die Schwefelsäure nimmt dabei allmählich eine dunkelbraune Farbe an und es tritt ein starker Geruch nach schwefliger Säure auf, allein diess ist nur die Folge einer geringen secundären Zersetzung, welche man grossentheils vermeiden kann, wenn man eine etwas schwächere Säure, als das sogenannte erste Hydrat, anwendet. In 250 Grm. einer solchen Säure, deren spec. Gew. auszumitteln ich leider unterlassen hatte, trug ich zuerst 5 Grm. Retèn ein, und liess das Gemenge in einem gut verschlossenen Gefässe unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis alles aufgelöst war, worauf ich von Neuem ebensoviel Retèn zusetzte. Nachdem auf diese Weise 30 Grm. Retèn eingetragen worden waren, begann mit dem Auflösen der letzten Mengen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Ausscheidung sehr feiner mikroskopischer, zu kugelförmigen Körnern vereinigter Nadeln, und als nun die Flüssigkeit der vollkommenen Ruhe überlassen wurde, erfüllte sie sich im Verlaufe einiger Tage fast vollständig mit dieser krystallinischen Ausscheidung, welche die rückständige Mutterlauge gleichsam wie ein Schwamm aufgesogen enthielt. Diese beim Umrühren breiartig werdende Masse wurde auf Ziegelsteine ausgebreitet, welche unter Glocken mit Schwefelsäure so lange liegen blieben, bis alle Mutterlauge möglichst aufgesogen, und eine beinahe trockene Masse zurückgeblieben war. Bei einem gewogenen Versuche wurden von 20 Grm. des Krystallbreies 6 Grm. krystallinischen Rückstandes erhalten, und da sich bald ergab, dass dieser eine Doppelsäure sei, so wurde diese Menge zur Ausmittelung der darin erhaltenen Menge freier Schwefelsäure benutzt, worauf ich später wieder zurückkommen werde. Das so erhaltene krystallinische Product wurde nun theils mit kohlensaurem, theils mit Aetzbaryt gesättigt, und aus den vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten

Flüssigkeiten beim Abdampfen ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Barytsalz erhalten, welches, nachdem es nochmals aus Wasser umkrystallisirt worden war, zur Analyse angewendet wurde.

I. Das lufttrockne Salz wurde bei + 175° C. getrocknet, dabei verloren aber verschiedene, von verschiedenen Krystallisationen herrührende Portionen verschiedene Mengen Wasser, welche zwischen 20 p.C. und 12,69 p.C. schwankten. Bei einem mit besonderer Sorgfalt in einem Kugelrohre ausgeführten Versuche verloren 0,581 Grm. lufttrocknen Salzes bei obiger Temperatur im Luftstrome 0,084 Grm. oder 14,46 p.C. Wasser, und als über das so getrocknete Salz bei der gewöhnlichen Temperatur so lange ein Strom feuchter Luft geleitet wurde, als es noch an Gewicht zunahm, wog es wieder 0,581 Grm. und hatte also alles abgegebene Wasser wieder angezogen.

II. 0,543 Grm. des bei + 175° C. getrockneten Salzes wurden mit einem grossen Ueberschusse von Kupferoxyd in einem besonders langen Rohre auf die von mir früher ausführlich angegebene Weise verbrannt, und dabei 0,812 Grm. Kohlensäure = 40,78 p.C. Kohlenstoff, und 0,150 Grm. Wasser = 3,07 p.C. Wasserstoff erhalten.

III. 0,530 Grm. des bei + 175° C. getrockneten Salzes wurden mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Natrons und überchlorsauren Kalis innig gemengt, und portionenweise in einen über einer Weingeistlampe mässig erhitzten Platintiegel mit gut schliessendem Deckel eingetragen, wobei das Gemenge sich zuerst allmählich bräunte, und dann ohne zu spritzen verglimmte; nach vollendetem Eintragen wurde der Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen seines Inhaltes erhitzt, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser gelöst, und der dabei ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Sein Gewicht betrug 0,233 Grm., welche 25,85 p.C. Baryum entsprechen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlor-

baryum versetzt, und dadurch noch 0,235 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten; beide Mengen des schwefelsauren Baryts, welche den ganzen Schwefelgehalt des angewendeten Barytsalzes enthalten, betrugen also 0,468 Grm., und diese Menge entspricht 30,34 p.C. SO_3, oder 12,16 p.C. Schwefel.

Die bei diesen Analysen erhaltenen Zahlen stimmen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, sehr genau mit den nach der Formel $C_{36}H_{16}Ba_2S_4O_{12}$ berechneten überein.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	2700,00	40,81	40,78 } II.
H_{16}	200,00	3,02	3,07 } II.
Ba_2	1713,54	25,90	25,85 } III.
S_4	803,00	12,14	12,16 } III.
O_{12}	1200,00	18,13	
	6616,54	100,00	

Das Retén bildet also bei der Behandlung mit Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur eine Säure, welche vollkommen der Disulfonaphtalénsäure entspricht, und also mit dem Namen *Disulforeténsäure* zu bezeichnen ist. Aus der Zusammensetzung des Baryumsalzes dieser Säure ergiebt sich nun aber, dass dem Retén nicht die von mir früher aufgestellte Formel $C_{38}H_{18}$ zukommt, welche im Baryumsalze 42,12 p.C. Kohlenstoff (also $1\frac{1}{3}$ p.C. mehr als die Analyse gegeben hat) verlangt, sondern dass die Zusammensetzung des Reténs durch die Formel $C_{36}H_{18}$ auszudrücken ist. Auch mit dieser neuen Formel sind meine analytischen Resultate so hinreichend im Einklange, dass sie keiner Wiederholung bedürfen, ja das Gesammtmittel aus allen Analysen des Kohlenwasserstoffs stimmt, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, sogar zufällig bis in die zweite Decimalstelle mit der Berechnung überein. Bei dem hohen Atomgewichte der Substanz beträgt aber auch der Unterschied von 2 Atomen Kohlenstoff in der procentischen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs nur 0,372 p.C. Kohlenstoff weniger, und ebensoviel Wasserstoff mehr; der Wasserstoff namentlich aber war in meinen Analysen etwas zu hoch ausgefallen, und stimmt daher jetzt zur neuen Formel besser. Am wenig-

sten genau ist die directe Bestimmung des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in ihrer Verbindung ausgefallen, allein diese Analysen haben mir stets nur annähernde Resultate gegeben, und die besser stimmende der Benzèn haltenden Verbindung muss als eine Ausnahme betrachtet werden.

Retèn. Formel $C_{36}H_{18}$.

		Berechnet.	Gefunden.		
			Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtmittel.
C_{36}	2700,00	92,308	92,19	92,41	92,30
H_{18}	225,00	7,692	7,60	7,78	7,69
	2925,00	100,00	99,79	100,19	99,99

Retèn und Pikrinsäure.

		Berechnet.	Gefunden.		
			Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtm.
$C_{36}+_{12}$	3600,00	62,201	62,67	62,40	62,54
$H_{18}+_{3}$	262,50	4,535	4,55	4,73	4,64
N_{3}	525,18	9,074			
O_{14}	1400,00	24,190			
	5787,68	100,000			

		Berechnet.	1858 gefunden.
1 At. Retèn	2925,00	50,54	51,38
1 At. Pikrinsäure.	2862,68	49,46	48,62
	5787,68	100,00	100,00

Retèn, Pikrinsäure und Benzèn.

		Berechnet.	1858 gefunden.	
1 At. Retèn	2925,00	43,25	43,75	....
1 At. Pikrinsäure	2862,68	42,33	42,35	.....
1 At. Benzèn	975,00	14,42	.....	14,47
	6762,68	100,00		

Das Retèn ist also ein polymeres Benzèn, und zwar enthält sein Molekül drei Moleküle des letzteren; demnach aber kann es als ein viertes Glied der Reihe betrachtet werden, zu welcher, wie ich früher*) angeführt habe, das Benzèn, das Naphtalèn und der Körper $C_{28}H_{10}$ sich grup-

*) Bull. phys.-math. XVI, p. 150.

piren lassen, und in welcher das Retèn durch die Formel $3C_4H_4 + 3C_8H_2$ zu bezeichnen wäre.

Da es nicht in meinem Plane lag, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Retèn vollständig zu studiren, sondern nur mit Hilfe derselben die Formel für diesen Körper endgiltig festzustellen, so habe ich es unterlassen, sowohl die übrigen Salze der Disulforetènsäure darzustellen als auch die Bedingungen für die Bildung der Monosulforetènsäure auszumitteln, deren Existenz alle Wahrscheinlichkeit für sich hat. Ich habe jedoch im Verlaufe meiner Beschäftigung mit dieser Einwirkung noch mehrere Resultate erhalten, welche ich der Mittheilung werth halte, und deren Aufzählung ich hier folgen lasse, nachdem ich vorher eine kurze Uebersicht der bereits obenerwähnten von Knauss über denselben Gegenstand angestellten Untersuchungen gegeben haben werde.

Knauss trug Retèn in ein Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure ein, und als es sich schwierig zu lösen anfing, erwärmte er gelinde bis zur völligen Auflösung. Aus der verdünnten, mit kohlensaurem Blei gesättigten Lösung wurde beim Eindampfen ein Bleisalz erhalten, welches beim Erkalten der concentrirten Lösung zu einer Gallerte gestand, und nach dem Pressen zwischen Papier und Trocknen bei 100° C. bei der Analyse zu der Formel $C_{12}H_6PbS_2O_6$ führte.*) Bei einem zweiten, dahin abgeänderten Versuche, dass der Schwefelsäure mehr Retèn zugesetzt wurde, als sie zu lösen vermochte, schied sich beim Verdünnen ausser scheinbar unverändertem Retèn ein weisses Pulver aus, welches für eine Sulfoverbindung gehalten aber nicht weiter untersucht wurde. Die mit kohlensaurem Blei gesättigte Flüssigkeit

---

*) Abgeleitet aus erhaltenen 26,92 p.C. Kohlenstoff, 2,30 p.C. Wasserstoff und 42,82 p.C. Bleioxyd.

gab drei, durch verschiedene Löslichkeit in Wasser sich wesentlich unterscheidende Salze: 1) ein nur in kochendem Wasser lösliches, und beim Abdampfen der Lösung sich in weissen Flocken ohne besondere erkennbare Form ausscheidendes Salz, dessen Analyse zur Formel $C_{30}H_{15}PbS_2O_6$ führte; *) 2) ein in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem aber leicht lösliches, und daraus beim Erkalten reichlich in weissen Flocken sich ausscheidendes Salz, für welches die Analyse die Formel $C_{18}H_9PbS_2O_6$ ergab; **) und 3) ein mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen vollkommen identisches Salz.

Der Mittheilung dieser, für eine weitere Verfolgung dieser Untersuchung jedenfalls wichtigen Resultate glaube ich die Bemerkung hinzufügen zu müssen, dass sie vielleicht schon durch die directe Schwefelbestimmung, welche bei keinem der Salze ausgeführt worden zu sein scheint, ihre Deutung finden werden. Besonders hervorheben aber muss ich die Uebereinstimmung, welche das zweite der obigen drei Salze bis auf einen grösseren Wasserstoffgehalt mit dem Bleisalze der Disulforetènsäure darbietet. Dieser grössere Wasserstoffgehalt findet sich aber auch in Fehling's Elementaranalysen des Retèns, wo ich seine Richtigkeit entschieden in Abrede stellen muss, und eben so kann ich nicht anders, als auch in den Wasserstoffbestimmungen der Bleisalze von Knauss eine Fehlerquelle anzunehmen, durch welche sie zu hoch ausgefallen sind, denn dass die Säure in dem zweiten der drei Bleisalze Disulforetènsäure ist, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Ueber das Baryumsalz der Disulforetènsäure habe ich noch folgendes anzuführen. Die verschiedenen unter I. erwähnten Resultate, welche ich bei verschiedenen Bestimmungen seines Gehaltes an Krystallwasser erhielt,

*) Abgeleitet aus erhaltenen 46,80 p.C. Kohlenstoff, 4,47 p.C. Wasserstoff und 29,82 p.C. Bleioxyd.

**) Abgeleitet aus erhaltenen 35,93 p.C. Kohlenstoff, 3,17 p.C. Wasserstoff und 37,43 p.C. Bleioxyd.

machen es nicht unwahrscheinlich, dass es Salze mit verschiedenem Wassergehalte gebe, was jedoch weiteren Untersuchungen auszumitteln vorbehalten bleiben muss; aus dem dort ausführlich angegebenen Versuche aber scheint mir hervorzugehen, dass es ein Salz mit 10 Atomen Krystallwasser giebt, denn ein solches würde 14,53 p.C. Wasser enthalten, während das meinige 14,46 p.C. nicht nur beim Erhitzen verlor, sondern auch nach dem Erkalten wieder anzog.

		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Baryumsalz	6616,54	85,47	85,54
10 At. Wasser	1125,00	14,53	14,46
	7741,54	100,00	100,00

Bei der trocknen Destillation giebt das Baryumsalz eine nicht unbedeutende Menge eines in der Wärme flüssigen , beim Erkalten aber festwerdenden und mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung eingehenden Destillationsproductes; ob diess Retèn ist, wie man aus der Aehnlichkeit der beiden Pikrinsäureverbindungen schliessen könnte, muss noch näher ausgemittelt werden.

Die aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene freie Disulforetènsäure wird beim Abdampfen in gelinder Wärme syrupartig, und erstarrt nach dem Erkalten allmählich zu einer wachsartig zähen Masse, in welcher man unter dem Mikroskope eine krystallinische, aus verworrenen Nadeln gebildete Structur erkennt. Diese Masse löste sich leicht in Alkohol und liess dabei eine kleine Menge eines weissen pulverförmigen, unlöslichen Rückstandes, welcher nichts anderes als schwefelsaurer Baryt sein konnte. Die alkoholische syrupartige Lösung setzte beim freiwilligen Verdampfen die Säure anfangs in viel grösseren Nadeln ab, als die wässrige, erstarrte aber eben so wie diese. Bei der trocknen Destillation bläht sich diese Masse sehr auf, entwickelt schweflige Säure und giebt ein beim Erkalten erstarrendes Destillationsproduct, welches sich dem beim Baryumsalze erwähnten sehr ähnlich verhält, und wie dieses einer weiteren Untersuchung bedarf.

Mit der Schwefelsäure geht die Disulforetènsäure, wie ich schon angeführt habe, eine Verbindung ein, welche sich aus der Auflösung des Retèns in Schwefelsäure auf die oben erwähnte Weise ausscheidet, sobald sie hinreichend gesättigt ist. Für die Darstellung dieser Verbindung ist es zweckmässig, eine nicht ganz concentrirte Säure anzuwenden, und ich erhielt sie in grosser, jedoch das oben angegebene Verhältniss nicht erreichender Menge, als ich in 50 Grm. einer aus 100 Th. erstem Hydrat und 4,5 Th. Wasser bereiteter Säure 6 Grm. Retèn auflöste, wobei ich zur Beschleunigung der Auflösung bis + 50° C. erwärmen konnte, ohne dass dabei schweflige Säure in erheblicher Menge sich bildete. Dass die auf diese Weise erhaltene krystallinische Masse in der That Schwefelsäure chemisch gebunden enthält, dafür liefert folgende Berechnung des obenangeführten Versuches den Beweis. 20 Grm. der durch Auflösen von 30 Grm. Retèn in 250 Grm. Schwefelsäure erhaltenen breiartigen Krystallmasse gaben durch Einsaugen der Mutterlauge durch einen Ziegelstein 6 Grm. ziemlich trocknen krystallinischen Rückstandes, demzufolge enthielt aber die ganze Menge 84 Grm. der krystallinischen Verbindung. Da nun 30 Grm. Retèn nur ungefähr 42,2 Grm. Disulforetènsäure geben können, so musste wenigstens ebensoviel freie Schwefelsäure sich mit ihr verbunden haben. Um diese Zahl einigermaassen zu controliren, wurden obige 6 Grm. der krystallinischen Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt behandelt, und aus dem erhaltenen Niederschlage der Ueberschuss davon durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausgezogen, wodurch 8,290 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten wurden, welche einem Gehalte von 58,13 p.C. Schwefelsäurehydrat entsprechen. Diese Menge beträgt für jene 84 Grm. der Doppelsäure 48,8 Grm. und es konnten also nur noch 35,2 Grm. Disulforetènsäure darin enthalten sein, so dass die an den 42,2 Grm. der letzteren noch fehlenden 7 Grm. (oder 16,6 p.C. der ganzen Menge) in der von dem Ziegelsteine aufgesogenen Mutterlauge zurückgeblieben sein mussten. Diese Mutterlauge enthält auch in der That noch einen reichlichen Gehalt an Disulforetènsäure, denn

beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sie sich, und es scheiden sich aus ihr, wie man durch das Mikroskop erkennt, ölartige Tropfen aus, welche sich erst beim Zusatze von mehr Wasser wieder auflösen. Versucht man aus diesen Daten eine Formel zu construiren, so könnte die folgende einige Wahrscheinlichkeit für sich haben:

$$C_{36}H_{18}S_4O_{12} + 10SHO_4$$

wie diess aus der nachstehenden Vergleichung der Berechnung mit den gefundenen Zahlen gefolgert werden kann:

		In 100 Th. berechnet.	In 100 Th. gefunden.	oder gefunden.
1 At. Disulforetènsäure	4928,00	44,555	41,87	44,555
10 At. Schwefelsäurehydrat	6132,60	55,445	58,13	61,858
	11060,50	100,000	100,00	106,413

Dieser Formel zufolge hätte das untersuchte Präparat noch 6,4 p.C. als Mutterlauge anhängende Schwefelsäure enthalten, und da für eine Formel mit 8 At. Schwefelsäurehydrat sich 19,68 p.C. eines solchen Ueberschusses ergeben hätten, so scheint mir diese letztere weniger Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Ob ausser dem Hydratwasser der Schwefelsäure noch Wasser in die Zusammensetzung der hier beschriebenen Doppelsäure eingehe, muss ich dahingestellt sein lassen, glaube aber, dass nur die Disulforetènsäure vielleicht als Hydrat darin enthalten sein könnte, was der Zukunft auszumitteln vorbehalten bleiben muss. Es existirt aber eine Verbindung der Doppelsäure mit Wasser, welche jedoch wahrscheinlich weniger Schwefelsäure enthält. Löst man nämlich jene Doppelsäure in sehr wenig Wasser auf, und überlässt einen Tropfen der erhaltenen Lösung der freiwilligen Verdampfung, so sieht man unter dem Mikroskope darin bald prismatische Krystalle entstehen, mit welchen sich die ganze Flüssigkeit erfüllt, ohne jedoch ganz zu erstarren. Die Doppelsäure ist ferner sehr hygroskopisch, und 1 Grm. davon hatte im Verlaufe von 2 Tagen 0,754 Grm. an Gewicht zugenommen; bei längerem Stehen fand ich nach einem sehr heissen

Tage das Gewicht der ganzen Masse nur noch 1,640 Grm., am andern Morgen aber schon wieder 1,714 Grm. betragend. Eine solche wasserhaltige Verbindung erhielt ich wahrscheinlich, als ich auf folgende Weise verfuhr. In 250 Grm. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. wurden allmählich 30 Grm. Retèn eingetragen; als sich aber nach vollständiger Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur noch keine Ausscheidung der Doppelsäure einstellen wollte, wurden noch 7,5 Grm. Retèn zugesetzt. Nachdem auch diese Menge aufgelöst war, begann zwar die gewünschte Ausscheidung, allein in viel geringerer Menge, als bei der weniger concentrirten Säure. Diese Verschiedenheit des Verhaltens dem geringeren Wassergehalte der Säure zuschreibend, setzte ich einem Theile der sehr dickflüssigen Auflösung allmählich Wasser hinzu, wobei sich anfangs unter Erwärmen eine dickflüssige Masse von theerartigem Ansehen abschied, von welcher die noch immer starke Schwefelsäure abgegossen werden konnte, und welche vielleicht die reine Disulforetènsäure ist. Beim Zusatze von mehr Wasser löste sich alles wieder, durch eine dem Gewichte der Auflösung gleiche Menge Wasser aber erhielt ich eine Flüssigkeit, welche in der Wärme eine vollkommene Auflösung bildete, beim Erkalten aber ein krystallinisches Product absetzte; dieses konnte nun durch gewöhnliches Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt werden, ohne dass das Papier merklich angegriffen wurde, und es ist diess Präparat, über dessen Zusammensetzung ich keine Versuche angestellt habe, jedenfalls ein von dem obenbeschriebenen verschiedenes.

Um zu versuchen, ob nicht die von dem zuletzterwähnten Präparate abfiltrirte Mutterlauge vielleicht bei höherer Temperatur noch auf neues Retèn einwirke, erhitzte ich 5 Grm. von letzterem mit 100 Grm. der Mutterlauge; als aber selbst beim Kochpunkte keine Einwirkung ersichtlich war, fing ich an der Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat zuzusetzen und weiter zu erhitzen. Lange aber schwamm das geschmolzene Retèn unangegriffen auf der Flüssigkeit, und erst als ich 200 Grm. Schwefelsäurehydrat zugesetzt hatte, fand bei einer Temperatur von + 170 bis

180° C. eine Einwirkung eigenthümlicher Art statt. Es bildete sich nämlich in der schwarzgrünen Flüssigkeit eine theerartige Masse von derselben Farbe, welche auf der Oberfläche schwamm und sich an die Wände des Gefässes, so wie an das zum Umrühren gebrauchte Thermometer ansetzte, und deren Menge sich mit dem allmählichen Verschwinden des Retèns ansehnlich vermehrte. Als kein Retèn mehr zu bemerken war, wurde die Operation unterbrochen; nach dem Erkalten war die ausgeschiedene Masse ziemlich fest geworden, so dass die saure Flüssigkeit davon abgegossen werden konnte. Sie stellte eine schwarzgrüne, etwas brüchige, aber zugleich zähe, gleichsam harzige Masse dar, welche sich beim Uebergiessen mit Wasser durch Ausscheiden einer kleinen Menge eines weissen Körpers mit einem weissen Ueberzuge bedeckte, allmählich aber unter Zurücklassung dieses Körpers grösstentheils löste. Beim Filtriren der Auflösung verstopfte dieser Körper sehr bald die Poren des Papiers, und die Filtration ging ungemein langsam vor sich; voraussetzend, dass der das Durchgehen der Flüssigkeit hindernde Körper in Aether löslich sei, versetzte ich die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse davon und schüttelte sie stark durch. Zwar löste sich dadurch der aufgeschlämmte Körper nicht in dem Aether auf, allein er sammelte sich grösstentheils in der in der wässrigen Flüssigkeit stehenden Aetherschicht und an der Grenze derselben an, und nachdem die unterstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgezogen worden war, ging sie nun ziemlich gut durch das Filter. Aus dem klaren Filtrate schied sich beim Sättigen mit Ammoniak ein Niederschlag aus, welcher in der Flüssigkeit suspendirt blieb, und beim Bewegen derselben das eigenthümliche Flimmern des aufgeschlämmten Thons in sehr hohem Grade zeigte, also jedenfalls eine krystallinische Structur besass, obgleich eine solche unter dem Mikroskope selbst bei starker Vergrösserung nicht deutlich erkannt werden konnte; auch erschien dieser Niederschlag nicht momentan beim Zusetzen des Ammoniaks, sondern erst einige Augenblicke nach demselben, was ebenfalls für seine Ausscheidung in krystallinischem Zustande spricht. Auf einem Filter ge-

sammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, hat dieser Körper folgende Eigenschaften:

In Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff ist er fast unlöslich, und dadurch ist ein leichtes Mittel gegeben, ihn von etwa noch beigemengtem, unveränderten Retėn zu trennen, so dass man die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether und ihr Filtriren vor dem Fällen mit Ammoniak unterlassen kann.

In Alkohol ist er schon bei der gewöhnlichen Temperatur nicht unbedeutend löslich, sehr viel leichter löslich aber ist er darin bei der Siedhitze, und aus dieser Lösung schiesst er beim Erkalten in dünnen mikroskopischen Blättern an, welche entweder gruppenartig vereinigt als sandiges, sehr leichtes Pulver erscheinen, oder auch als zusammenhängende Krusten auftreten.

In Wasser ist der neue Körper bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, in der Siedehitze bedeutend mehr; nach dem Erkalten findet zuweilen aus einer solchen Auflösung gar keine Ausscheidung statt, concentrirt man aber eine solche Lösung durch Abdampfen, oder kocht man Wasser anhaltend mit einem Ueberschuss der Substanz, so setzt sie sich nach dem Erkalten, wobei die Lösung zuerst opalisirt, allmählich in höchst dünnen, aber ziemlich grossen Blättern ab, so dass man sich des Wassers auch zum Umkrystallisiren bedienen kann. Zuweilen erhielt ich sie dabei auch in nadelförmigen Krystallen, welche aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskope sich als aus vielen Individuen zusammengesetzt ergaben und wahrscheinlich durch An- und Uebereinanderlagerung von Blättern entstanden waren.

In verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und selbst Salpetersäure löst sich der neue Körper beim Kochen reichlich auf, und in diesen Lösungen bilden sich beim Erkalten Ausscheidungen von flockiger oder selbst gelatinöser Beschaffenheit, über deren Natur ich im Unklaren geblieben bin, welche aber wenigstens theilweise aus unveränderter Substanz bestehen; beim Versetzen der heissen Lösungen mit Ammoniak scheidet sich der neue Körper unverändert in feinen Blättern wieder aus. Beim

Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber erhält man eine Verbindung der beiden Substanzen, welche sich in der heissen Flüssigkeit als geschmolzene, ölartige Masse auf dem Boden des Gefässes ansammelt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt; aus der heissfiltrirten Lösung setzen sich sehr feine, mikroskopische Krystallnadeln ab, welche wahrscheinlich dieselbe Verbindung sind. Dass man es in der That mit einer Verbindung zu thun hat, geht unzweifelhaft aus dem Verhalten der erstarrten Tropfen gegen Wasser hervor; beim Zusammenbringen damit zersetzen sie sich nämlich augenblicklich, jedenfalls durch Entziehung der Säure, denn sie verändern dabei, wie man durch das Mikroskop ganz deutlich erkennt, auf eine auffallende Weise ihre Structur und schwellen zu einem bedeutend grösseren Volumen an.

Von den organischen Säuren habe ich nur das Verhalten der Oxalsäure und Pikrinsäure näher untersucht, und mit beiden krystallinische Verbindungen von viel grösserer Beständigkeit als die obenerwähnte erhalten.

Eine wässrige, kalt gesättigte Auflösung von Oxalsäure mit einem Ueberschusse des neuen Körpers gekocht und heiss filtrirt, trübt sich beim Abkühlen und setzt zuerst einen Theil des Aufgelösten in unverändertem Zustande ab; filtrirt man aber nochmals, ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet ist, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver absetzt, welches man unter dem Mikroskope als aus krystallinischen Körnern bestehend erkennt. Mit Wasser kann man diese Verbindung, scheinbar ohne dass sie zersetzt wird, auswaschen, und sie scheint mir sehr geeignet zur Ausmittelung des Atomgewichtes des neuen Körpers, wozu ich sie leider wegen Mangel an Substanz nicht benutzen konnte.

Eine wässrige Auflösung von Pikrinsäure löst beim Erhitzen eine beträchtliche Menge des neuen Körpers auf, und beim Erkalten gesteht sie gallertartig; als ich eine solche gallertartige Masse auf ein Filter brachte, ging fast nichts davon durch, und nur durch Aufstreichen auf vielfach zusammengelegtes Fliesspapier konnte ich die Flüs-

sigkeit einigermaassen von dem darin suspendirten Körper trennen, welcher beim Trocknen als eine das Papier bekleidende und ihm stellenweise ziemlich fest anhaftende blattartige Masse von dunkelorangegelber Farbe zurückblieb. Bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel kann man diese Verbindung in mikroskopischen nadelförmigen, tiefgelben Krystallen erhalten, und einen etwaigen Ueberschuss von Pikrinsäure mit Benzin ausziehen, worin die Verbindung wenigstens ungemein schwer löslich ist. Eine mit einer so dargestellten Verbindung angestellte Analyse hat mir sowohl für den Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch für den Schwefelgehalt Zahlen gegeben, welche der später mitzutheilenden Analyse der reinen Substanz und der daraus abgeleiteten Formel ziemlich entsprechen; da ich aber von der Reinheit der Verbindung nicht hinreichend überzeugt war, unterlasse ich die Mittheilung ihrer Resultate.

Ueber das Verhalten des neuen Körpers gegen Wasser und verdünnte Säuren habe ich noch zu erwähnen, dass er sich mit ersterem nur schwer benetzt, in letzteren aber sich leicht zertheilt und damit beim Kochen etwas seifenartig schäumt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt energisch auf den neuen Körper ein; beim Uebergiessen damit färbt er sich anfangs roth und geht in einen halbflüssigen Zustand über, dann aber löst er sich, wenn die Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden ist, darin vollkommen zu einer rothen Flüssigkeit auf. Beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sich diese Auflösung durch Ausscheidung eines flockigen Körpers, setzt man jedoch gleich etwas mehr Wasser hinzu, so bildet sich unter Erwärmen eine klare Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallnadeln in grosser Menge abscheiden. Beim Sättigen mit Ammoniak giebt diese Lösung keinen Niederschlag, und beim Abdampfen scheidet sich neben schwefelsaurem Ammoniak noch ein anderes Ammoniaksalz in mikroskopischen körnigen Krystallgruppen von geringerer Löslichkeit als jenes aus; der Körper hat also eine Metamorphose erlitten und ist wahrscheinlich in eine Sulfo-

säure übergegangen, welche jedoch nicht mit der *Disulforetènsäure* identisch ist.

Wässriges Ammoniak löst den neuen Körper beim Kochen in ziemlich bedeutender Menge auf, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten sehr feine mikroskopische, haarförmige Krystalle aus, welche fächer- oder besenartig verbunden und dabei mehr oder weniger gekrümmt oder sogar lockenartig aufgerollt sind. In wässriger Lösung von Aetzkali fand ich den Körper nur sehr wenig löslich, weiter aber habe ich die Einwirkung des Aetzkali auf ihn noch nicht studirt.

Beim Erhitzen schmilzt der neue Körper erst bei anfangender Zersetzung, wobei er sich schwärzt, einen kohligen Rückstand lässt und ein festes Destillationsproduct giebt, welches die leichte Löslichkeit in Aether und die Fähigkeit, mit Pikrinsäure eine gelbe krystallinische Verbindung eingehen zu können, mit dem *Retèn* gemein hat.

Bei der geringen Menge von Substanz, welche mir zu Gebote stand, konnte ich nur eine Elementaranalyse und eine Schwefelbestimmung des neuen Körpers ausführen, beide aber sind als vollkommen gelungen zu betrachten.

I. 0,393 Grm. der aus Alkohol krystallisirten und bei + 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,932 Grm. Kohlensäure = 65,23 p.C. Kohlenstoff, und 0,215 Grm. Wasser = 6,0785 p.C. Wasserstoff.

II. 0,188 Grm. Substanz von derselben Bereitung gaben ferner 0,133 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 9,74 p.C. Schwefel entsprechen.

Diese Zahlen führen aber zu der Formel:

$$C_{36}H_{20}S_2O_8.$$

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	2700,00	65,03	65,23 } I.
H_{20}	250,00	6,02	6,08 } I.
S_2	401,50	9,67	9,74 II.
O_8	800,00	19,28	
	4151,50	100,00	

Demzufolge ist der neue Körper ein Sulfoid und enthält die Elemente von 1 At. *Monosulforetènsäure* und von 2 At. Wasser. Dass er aber nicht als ein solches Säure-

hydrat betrachtet werden kann, geht klar aus seinen Eigenschaften hervor, welche vielmehr denen einer Base entsprechen. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ist mit der Formel sehr gut im Einklange, wenn man annimmt, dass sie dem Körper 2 At. Wasser entzieht und ihn in *Monosulforetènsäure* umwandelt.

Bei der noch zu mangelhaften Kenntniss dieses Körpers halte ich es noch für zu früh, ihn mit einem Namen zu belegen; sollte ich so glücklich sein, noch einmal neues *Retèn* zu erhalten, so werde ich eine weitere Verfolgung der bereits erhaltenen Resultate nicht unterlassen.

XXXIX.

Titrirmethode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Dr. **Robert Handtke,**

Assistent am acad. Laboratorium in Tharand.

So leicht und sicher die qualitative Bestimmung der Gerbsäuren ist, so schwierig und unsicher ist zur Zeit noch die quantitative Bestimmung derselben.

Unter den bekannten Methoden zu diesem Zwecke ist besonders die, in neuerer Zeit von Dr. Fleck mitgetheilte, als zweckmässig zu erwähnen, welche sich auf die Fällung der Gerbsäuren durch essigsaures Kupferoxyd gründet.

Bevor mir jedoch die genannte Methode bekannt wurde, bemühte ich mich ebenfalls, ein Verfahren zu ermitteln, um mit möglichster Genauigkeit und Schnelligkeit, namentlich für technische und physiologische Zwecke, die Menge der Gerbsäure in den Gerbmaterialien zu ermitteln, wozu mir die Zusendung mehrerer Sorten Eichen-

rinde, zur Bestimmung des Werthes derselben, Veranlassung gab. Zu diesem Zwecke prüfte ich verschiedene Metalloxydsalze, und fand im essigsauren Eisenoxyd, unter gewissen Bedingungen angewendet, ein Mittel, welches dem Bedürfnisse vollkommen entsprach.

Eine essigsaure Eisenoxydlösung, wie sie in den Apotheken unter dem Namen *Liquor ferri oxydati acetici* vorräthig gehalten wird, mit Wasser verdünnt, zu einer verdünnten Gerbsäurelösung gesetzt, bewirkt zwar eine Fällung der Gerbsäure, allein das gebildete gerbsaure Eisenoxydoxydul ist so fein, dass es sich lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt erhält und selbst durch Filtriren kein klares Filtrat erzielt werden kann, ein Verhalten, welches auch bei der Anwendung von Eisenchlorid und schwefelsaurem Eisenoxyd wahrgenommen wurde. Um diesem Uebelstande zu begegnen und eine schnelle Abscheidung zu bewirken, stellte ich verschiedene Versuche an. Mit der grössten Vollständigkeit und Leichtigkeit kann diese Abscheidung erreicht werden, wenn der Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron und etwas freier Essigsäure hinzugefügt wird; die Filtration geschieht sehr rasch, und das Filtrat ist vollkommen farblos. Anstatt jedoch die letztgenannte Lösung für sich anzuwenden, fand ich es für zweckmässiger und einfacher, sie mit der essigsauren Eisenoxydlösung zu vermischen.

Zur weiteren Prüfung der genannten Mischung fertigte ich mir zunächst eine Lösung von 0,5 Grm. getrockneter reiner Gerbsäure in 100 C.C. Wasser, brachte davon 10 C.C. mit Hülfe einer Pipette in eine Glasschale, fügte noch ebenso viel Wasser hinzu und liess, unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe, die angegebene Eisenmischung aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette tropfenweise hinzufliessen. Es erzeugte sich zuerst eine gleichförmige, blauschwarzgefärbte Flüssigkeit; bei weiterem Zusatz von Eisenlösung trat ein Punkt ein, wo sich der Niederschlag bildete, und, nachdem die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit bewegt worden war, am Boden der Schale absetzte. Die Bildung des Niederschlages

zeigt zugleich das Ende der Operation an, und ist so genau zu beobachten, dass die Anwendung eines Indicators völlig überflüssig ist.

Um mich von der Tauglichkeit der Eisenlösung zur quantitativen Bestimmung zu überzeugen, führte ich noch folgende Versuche aus: Es wurden mehrmals 10, 5 und 1 C.C. Gerbsäurelösung herausgenommen, verdünnt, mit Eisenlösung versetzt und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter notirt.

Vier Versuche mit 10 C.C. Säurelösung erforderten:

10,9
10,8
11,0
11,0 } C.C. Eisenlösung

43,7 im Mittel 10,925.

Vier Versuche mit 5 C.C. Säurelösung erforderten:

5,5
5,4
5,6
5,6 } C.C. Eisenlösung.

22,0 im Mittel 5,5.

Vier Versuche mit 1 C.C. Säurelösung erforderten:

1,1
1,0
1,2
1,1 } C.C. Eisenlösung

4,4 im Mittel 1,1.

Es wurden ferner vier Mal 0,1 Grm. getrocknete Gerbsäure in Wasser gelöst, mit Eisenlösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und alsdann gewogen. Die Menge des erhaltenen Eisenoxyds betrug in jedem einzelnen Versuche:

0,0455 Grm.
0,0460 „
0,0456 „
0,0458 „

Die vorstehend erhaltenen Resultate zeigen eine solche Uebereinstimmung unter einander, wie man sie von einer Bestimmungsmethode nur erwarten kann. Desshalb trug ich kein Bedenken, diese Titrirmethode, welche sich durch ihre Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit auszeichnet, zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, nachdem ich mich ferner durch Versuche überzeugt hatte, dass durch die Gegenwart der freien Essigsäure die Fällung der Gallussäure, aus verdünnten Lösungen, verhindert wird.

Die oben angeführten Data bilden mithin die Grundlage meiner Titrirmethode zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialen, und es ist nur noch nöthig, etwas über die Darstellung der Normalflüssigkeiten, sowie über die Ausführung der Operation selbst, mitzutheilen.

Es sind zwei Flüssigkeiten erforderlich, eine Eisenlösung und eine Gallusgerbsäurelösung, welche man auf folgende Weise erhält:

1) *Darstellung der Eisenoxydlösung.*

Am zweckmässigsten verwendet man hierzu die in den Apotheken vorräthig gehaltene essigsaure Eisenoxydflüssigkeit von **1,140—1,145** spec. Gew.; oder eine beliebige Menge Eisenchloridlösung wird mit Aetzammoniak versetzt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, auf eine dichte Leinwand gebracht, und durch allmähliches Pressen das Wasser so viel wie möglich zu entfernen gesucht. Das noch feuchte Eisenoxydhydrat bringt man hierauf in eine Flasche, übergiesst es mit so viel concentrirtem Essig, dass nach öfterem Umschütteln nur noch ein kleiner Theil Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Die erhaltene Lösung bringt man durch Zusatz von Wasser auf das oben angegebene specifische Gewicht. Von dieser Flüssigkeit wägt man **16** Grm. ab, fügt **8** Grm. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Ganze ein Liter beträgt; in dieser Mischung löst man alsdann **16** Grm. krystallisirtes essigsaures Natron auf. Hierbei muss ich bemerken, dass man, um ein haltbares Präparat

zu erzielen, besonders auf das angegebene specifische Gewicht der essigsauren Eisenoxydflüssigkeit zu achten hat; ferner ist die Gegenwart freier Essigsäure auch desshalb nothwendig, weil sie die Zersetzung verhindert. Eine solche saure Lösung lässt sich mehrere Monate hindurch aufbewahren, ohne irgend eine Trübung zu erleiden, dieselbe tritt aber sehr bald ein, wenn eine Lösung ohne Essigsäure hingestellt wird.

2) *Darstellung der Gallusgerbsäurelösung.*

Die käufliche Gallusgerbsäure giebt beim Auflösen in Wasser keine klare Flüssigkeit, sondern ist durch feinvertheilte Harz- und Fettheilchen trübe, welche sich auch durch Filtriren davon nicht trennen lassen. Um eine harz- und fettfreie Gerbsäure zu erhalten, löste ich die käufliche in wasserhaltigem Aether, trennte die ätherische Flüssigkeit von der unteren wasserhaltigen, übergoss letztere mit Wasser, filtrirte die Lösung, dampfte sie im Wasserbade ein und trocknete den Rückstand bei 100° C. vollständig aus. Die so gereinigte Gerbsäure giebt eine ganz klare Lösung.

Von der gereinigten und getrockneten Gerbsäure werden 0,5 Grm. abgewogen und in 100 C.C. Wasser gelöst, mithin enthält jeder Cubikcentimeter 0,005 Grm. reine Gerbsäure.

Nach dieser Normalgerbsäurelösung stellt man den Titer der vorigen Eisenlösung in folgender Weise: 5 C.C. Gerbsäurelösung werden mittelst einer Pipette in ein Glasgefäss gebracht (am zweckmässigsten eignet sich eine ziemlich halbkugelige Glasschale dazu, weil sich darin die Bildung des Niederschlages mit Genauigkeit beobachten lässt), welches sich auf einer weissen Unterlage befindet, dann lässt man tropfenweise aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette, unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit, die Eisenlösung hinzufliessen, was so lange fortgesetzt wird, bis sich eben der Niederschlag zu bilden anfängt; bewegt die Flüssigkeit etwas stärker, wodurch die Abscheidung befördert

wird, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird vollkommen hell erscheinen. Zur Controle ist es nöthig, diese Prüfung mehrmals auszuführen. Bei einer solchen Titerstellung wurden von 5 C.C. Gerbsäurelösung bei viermaliger Wiederholung erfordert:

$$\left.\begin{array}{r}5{,}5\\5{,}4\\5{,}6\\5{,}5\end{array}\right\}\text{C.C. Eisenlösung}$$

$$\overline{22{,}0}\ \text{im Mittel } 5{,}5\ \text{C.C.}$$

Da nun 5 C.C. dieser Normalgerbsäurelösung **0,025** Gr. reine Gerbsäure enthalten, so entspricht jeder einzelne Cubikcentimeter Eisenlösung

$$\frac{0{,}025}{5{,}5} = 0{,}004546 \text{ Grm. Gerbsäure.}$$

Mithin ist nur nöthig, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Eisenlösung, bei irgend einer Bestimmung, mit *der* Menge Gerbsäure zu multipliciren, welche bei der Titerstellung für einen Cubikcentimeter gefunden worden ist; in dem angeführten Falle demnach mit **0,004546**, was dann leicht in Procente überzuführen ist.

Will man den Gerbstoff in irgend einem Gerbmaterial bestimmen, so wägt man von der bei **100°** getrockneten und gepulverten Substanz, wenn sie sehr gerbstoffreich ist, **1** Grm., von einer weniger reichen **2—3** Grm. ab, kocht sie mehrmals mit Wasser aus, bringt die filtrirte Flüssigkeit auf **120—150** C.C., und verwendet davon **5—10** C.C. zur Prüfung. Es ist auch hier wiederum zweckmässig, die Prüfung mehrmals zu wiederholen und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen.

Enthält die Substanz zugleich Gallussäure, so wird die Flüssigkeit, aus oben angeführtem Grunde, nicht vollkommen klar, immerhin aber lässt sich die Fällung der Gerbsäure deutlich beobachten.

Bei der Prüfung dieser Lösung gegen andere Gerbsäuren, wurde ich leider in meiner Hoffnung, sie für alle gerbsäurehaltigen Substanzen benutzen zu können, einiger-

massen getäuscht. So verhalten sich die Gerbsäuren der meisten Blätter und Blumenblätter, der Rhabarberwurzel, der Farnkräuter, des Kaffees, negativ. Es entstehen zwar die charakteristischen Färbungen, aber keine Fällungen. Wohl aber erhielt ich die besten Resultate mit denjenigen Gerbsäuren, welche sich in den bekannten Gerbmaterialien vorfinden.

Wenn auch diese Methode keineswegs eine ganz vollkommene zu nennen ist, so glaube ich doch, dieselbe wegen ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit zur technischen Benutzung empfehlen zu können.

Schliesslich füge ich noch einige Resultate, welche damit erhalten wurden, an:

Eichenspiegelrinde enthielt	= 13,2	p.C.	Gerbsäure.
Valonea	= 32,4	„	„
Dividivi	= 36,0	„	„
Veroneser Sumach	= 17,8	„	„
Braunes Catechu	= 31,8	„	„

XL.

Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Novbr. 1860.)

(Fortsetzung von Bd. LXXXI, p. 383 dies. Journ.)

Versuche mit verdünnten Flüssigkeiten.

Um die Wirkung zu untersuchen, welche die Verdünnung der Flüssigkeiten, aus denen sich der kohlensaure Kalk absetzt, auf den Zustand und die Form desselben ausübt, und um zu gleicher Zeit Krystalle von möglichster

Grösse zu erhalten, wurden noch einige Versuche nach der von Drevermann*) vorgeschlagenen Methode, möglichst grosse Krystalle von in Wasser unlöslichen Substanzen zu erhalten, gemacht.

In zwei Kolben von 4 Zoll Höhe wurden geringe Mengen von geglühtem kohlensauren Natron in den einen und geglühtem Chlorcalcium in den andern gethan, dieselben langsam mit Wasser gefüllt und mittelst eines Platindrahtes, dessen beide Enden um die Hälse der Kolben geschlungen waren, so an einen 6 Zoll hohen Cylinder gehängt, dass sich der eine Kolben an der inneren Seite, der andere an der Aussenseite des Cylinders befand. Dieser Cylinder wurde darauf in einen grösseren 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, an dessen Boden eine Glasplatte gelegt war, nun erst der innere Cylinder mit Wasser, das man ganz langsam an die Wand desselben hinablaufen liess, und dann ebenso der äussere Cylinder mit Wasser gefüllt, und dieser dann mit einem Glasdeckel bedeckt. Die beiden Salze lösten sich in dem Wasser wohl schnell auf, das Chlorcalcium fast augenblicklich, wobei sich eine Menge Blasen an der innern Wand des Kolbens bildeten, die erst nach Wochen verschwanden, das kohlensaure Natron langsamer, vollständig erst nach einigen Tagen, die Vermischung und die gegenseitige Zersetzung der beiden Auflösungen konnte indessen doch nur äusserst langsam vor sich gehen, da sie Schwierigkeiten hatten, aus den engen Hälsen der Kolben heraus und über den Rand des innern Cylinders zu gelangen.

So blieb der Cylinder mehrere Jahre stehen, ehe er untersucht wurde, in welcher Zeit sich sowohl auf der Oberfläche des Wassers, als auch auf dem Rande und dem innern oberen Theile des innern Cylinders, auf seinem äusseren Fusse und der Glasplatte am Boden ein dünner Absatz von kohlensaurem Kalk gebildet hatte, der aus prismatischen Krystallen bestand, die unter dem Mikroskop betrachtet durch ihre Form sich sogleich als Aragonit

---

*) Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. von 1854, neue Reihe Bd. XIII, p. 11.

zu erkennen gaben. An der Oberfläche des Wassers waren sie bündelartig gruppirt, an den Seiten des innern Cylinders garbenförmig, wie diess bei dem natürlichen Aragonit häufig und bei dem Aragonit in dem Harn der Kaninchen*) gewöhnlich vorkommt. Es hatte sich also hier *Aragonit bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet.*

Da bei dem beschriebenen Apparate eine Reaction der Auflösungen auf einander nur sehr langsam vor sich gehen konnte, so wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei die Auflösungen concentrirter genommen und die Vermischung erleichtert wurde. Statt der Kolben wurden zwei beinahe 4 Zoll grosse Cylinder genommen, und in den einen wurde eine gewisse Menge kohlensaures Natron, ungefähr von der Grösse dreier Erbsen, in den andern eine ähnliche Menge geglühtes Chlorcalcium gethan. Die Cylinder wurden ganz vorsichtig mit Wasser gefüllt, und dann neben einander in einen 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, auf dessen Boden eine Glasplatte gelegt war. Durch 2 Platindrähte wurde eine Verbindung der beiden inneren Cylinder bewerkstelligt und dann auch der äussere Cylinder vorsichtig bis zum Rande mit Wasser gefüllt und mit einer Glasplatte bedeckt.

Die Salze lösten sich unter denselben Erscheinungen auf wie bei dem vorigen Versuche. Schon nach einigen Tagen bildete sich in dem Natroncylinder, der die Auflösung des schwerer löslichen Salzes enthielt, innen am oberen Rande ein ringförmiger Anflug, der sich mit der Zeit etwas vermehrte und zuletzt sich mit einem kleinen fasrigen Anfluge bedeckte. In beiden Cylindern bildete sich ferner nach und nach ein geringer grüner Bodensatz, der grösstentheils aus Priestley'scher Materie bestand und in dem Cylinder mit kohlensaurem Natron nicht weit vom Boden eine Flocke, die sich bei der späteren Untersuchung als Schimmel erwies.

Nach gerade einem Monat wurde der Versuch unterbrochen, der Verbindungsdraht der kleinen Cylinder und

*) Vergl. die zweite Abhandlung Taf. II, Fig. 12 in den Abhandl. d. Königl. Acad. d. Wissensch. vom Jahre 1859.

diese selbst wurden herausgenommen, und der Inhalt eines jeden in ein besonderes Gefäss gegossen, wobei der Schimmel des Cylinders mit kohlensaurem Natron mit herausfloss und gesammelt werden konnte.

Man fand den Draht an dem Ende, das in den Natroncylinder hineingeragt hatte, mit Kalkspathrhomboëdern bedeckt, die schon mit blossen Augen, noch besser mit der Lupe, erkannt werden konnten, während das andere Ende ganz frei von jedem Anfluge war. Eben solche grosse, mit blossen Augen erkennbare Rhomboëder sassen einzeln auf dem oberen abgeschliffenen Rand des Natroncylinders; sie fanden sich zusammengehäufter in einer ringförmigen Zone unter dem Rande und zogen sich vereinzelt noch mehr hinunter. Ueber jener Zone von zusammengehäuften Rhomboëdern sassen Büschel von Aragonit. Der oben erwähnte Schimmel bestand unter dem Mikroskop aus dünnen durch einander geschlungenen Fäden, in welchen lauter sechsseitige Tafeln von Kalkspath sassen, die zuweilen an den Rändern abgerundet waren, und sämmtlich oben in der Mitte eine Kugel von amorphem kohlensauren Kalk hatten. Der Bodensatz enthielt auch noch einzelne solcher Scheiben, die meisten aber bestanden aus den ähnlich gestalteten der Priestley'schen Materie; nach Ehrenberg, der sie untersuchte, hatten sie Aehnlichkeit mit einer Monade *Chlamidomas pulvisculus.*

Der Chlorcalciumcylinder war im Innern und auch auf der Aussenseite mit einzelnen Rhomboëdern bedeckt, im Ganzen sparsam, am häufigsten auf dem oberen Rande. Der geringe Bodensatz bestand aus denselben Scheiben wie der im Natroncylinder, und von der Art war auch der am Boden des äusseren Cylinders, doch sassen hier noch dazwischen einzelne grosse Rhomboëder. Als die Flüssigkeiten der beiden Cylinder mit einander vermischt wurden, entstand sogleich eine starke Trübung, zum Zeichen, dass der Process, als er unterbrochen wurde, noch lange nicht beendet war.

Es hatte sich also bei diesem Versuche noch Aragonit und Kalkspath gebildet; um nun letzteren möglichst zu vermeiden, wurde der Versuch noch einmal auf die-

selbe Weise, nur mit geringeren Mengen der auf einander einwirkenden Salze, wiederholt. Statt einer Menge. die die Grösse von 3 Erbsen hatte, wurde nur eine solche von der Grösse einer Erbse genommen, sonst aber alles übrige unverändert gelassen. Der Apparat blieb auf diese Weise 6 Wochen stehen (vom 18. August bis 29. Sept.), wo er auseinander genommen wurde. Es hatte sich in dieser Zeit nur an dem oberen Rande und dem daran gränzenden Theile des Natroncylinders ein leiser Anflug gebildet, der oben zusammenhängend war, nach unten jedoch nur aus einzelnen Krystallen bestand, die stark glänzten und mit der Lupe deutlich zu sehen waren. Die Krystalle waren nach oben zu haarförmig, nach unten körnig, erstere waren Aragonit, letztere Rhomboëder von Kalkspath; die ersteren aber waren oben büschelförmig gruppirt, nach unten meistens einzeln aufgewachsen, und sechsseitige Prismen, die an dem freien Ende theils in eine Spitze ausliefen, theils mit einer Zuschärfung begrenzt zu sein schienen; zuweilen waren sie auch zu dreien rechtwinklig wie es schien, durch einander gewachsen. In dem Chlorcalciumcylinder war gar kein Absatz zu bemerken und eben so wenig an der innern Wand des äusseren Cylinders und nur an dem unbedeckten Theile der Glasplatte, worauf die inneren Cylinder standen, war sonst noch ein leiser Anflug von Aragonit zu sehen. Die Aragonitkrystalle in dem oberen Theile des Cylinders waren schon sehr gross, sie würden aber noch grösser geworden sein, wenn der Process länger gedauert hätte, denn auch jetzt, als er unterbrochen wurde, war er noch lange nicht beendet, da durch Vermischung der Flüssigkeiten der beiden kleinen Cylinder auch hier sogleich eine starke Trübung entstand.

Es hatte sich also auch hier noch Kalkspath gebildet, aber nur sehr wenig und nur an den tieferen Theilen des Cylinders, wo das kohlensaure Natron noch concentrirter war, an den oberen gar nicht. Wäre die Vermischung der beiden Auflösungen noch mehr erschwert wie bei dem ersten Versuche, so würde auch hier wohl nur allein Aragonit sich gebildet haben. Es geht aber aus allen diesen Versuchen bestimmt hervor, *dass auch Aragonit bei der gewöhn-*

lichen Temperatur sich bilden kann, wenn nur die Flüssigkeiten, aus denen sich der kohlensaure Kalk absetzt, sehr verdünnt sind. Da nun Aragonit sich aus concentrirteren Auflösungen nur bei höherer Temperatur bildet, so ergiebt sich, dass in diesem Fall kalte und heisse Auflösungen dieselben Erscheinungen liefern, wenn erstere nur mehr verdünnt und letztere mehr concentrirt sind. Die höhere oder niedrigere Temperatur hebt also gewissermaassen die Wirkungen der grösseren oder geringeren Concentration auf; die grössere Temperatur entfernt die Atome, die die grössere Concentration nähert, und die geringere Temperatur nähert die Atome, die die grössere Verdünnung entfernt hatte.

Diese Beobachtung bestätigt die Behauptung Bischof's dass die Bildung des Aragonits unabhängig von der Temperatur erfolgen könne*), und giebt die Umstände an, unter welchen diess möglich ist. Sie erklärt das Vorkommen des Aragonits in den Sinterbildungen, in den in Gyps eingewachsenen Krystallen von Aragonien und den Pyrenäen, in den Schalen der Mollusken und überall wo anzunehmen ist, dass er nicht in hoher Temperatur gebildet sein kann.

Dieselben Resultate wie bei den angegebenen Versuchen wurden nun auch bei der freiwilligen Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser erhalten. In der vorigen Abhandlung*) hatte der Verf. die Erscheinungen beschrieben, die stattfinden, wenn man eine solche Auflösung in ein Becherglas giesst und ruhig stehen lässt. Es bildet sich dann durch Entweichung der Kohlensäure ausser dem Bodensatz sehr bald eine Decke von kohlensaurem Kalk, die, wie angegeben, aus Rhomboëdern, und zwar stets den Hauptrhomboëdern von Kalkspath besteht. Lässt man die Decke längere Zeit auf der Flüssigkeit stehen und stärker werden, oder hebt man sie ab, so dass dadurch Veranlassung zur Bildung einer neuen Decke gegeben wird, so bilden sich neben den

*) Vergl. d. erste Abhandl. in d. Schriften d. Acad. von 1856, p. 5.

**) Dies. Journ. LXXXI. 383.

Rhomboëdern die beschriebenen sechsseitigen Tafeln und Scheiben von Kalkspath. Lässt man aber die Bildung noch länger stehen, oder hat man die neu gebildeten Decken wieder abgehoben, so fängt nun Aragonit an sich zu bilden, der sich in kleinen prismatischen, büschel- oder garbenförmig zusammengehäuften Krystallen auf den Rhomboëdern des Kalkspaths ansetzt. Hat man die Auflösung des kohlensauren Kalks 8 Tage lang an der freien Luft stehen lassen, nimmt man dann die Decke ab und filtrirt die Auflösung, so bildet sich nun gar kein Kalkspath. Die Bildung des Aragonits entsteht also auch hier erst, nachdem schon fast aller kohlensaurer Kalk sich abgesetzt hat, und die Auflösung nur noch äusserst verdünnt ist.

Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf der Glasplatte.

Wenn man einen Tropfen von der concentrirten Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf eine Glasplatte tröpfelt, und denselben bei der gewöhnlichen Temperatur verdunsten lässt, so hinterlässt er einen runden Fleck, der in der Mitte lichter, von einem dunkleren Kreise eingeschlossen ist; bei einiger Grösse des Tropfens erscheint der letztere auch doppelt, wenn sich der Tropfen nach einiger Zeit zu einem kleineren Raum zusammengezogen hat. Betrachtet man den Fleck unter dem Mikroskop, so sieht man, dass der dunkle Rand desselben von lauter kleinen eng nebeneinander liegenden Kügelchen, das lichte Innere dagegen von kleinen zerstreuter liegenden Rhomboëdern oder runden Scheiben, die alle eine Kugel einschliessen, gebildet wird. Die am Rande eng neben einander liegenden Kügelchen werden nach dem Innern zu zerstreuter, und finden sich einzeln auch noch im Innern selbst, und ebenso finden sich auch einzelne Rhomboëder zwischen den gedrängter liegenden Kügelchen des Randes. Die Rhomboëder sind häufig zu mehreren zusammengehäuft.

Lässt man eine grössere Menge der Auflösung auf der Glasplatte verdunsten, so sind die Rhomboëder und

Scheiben grösser und können besser ihrer Gestalt nach erkannt werden. Die Rhomboëder liegen meistentheils mit einer Fläche auf der Glasplatte und erscheinen dann, wenn sie dünn sind, nur als rhombische Tafeln von $101\frac{1}{2}°$; selten sind sie etwas dicker so dass die Rhomboëderform mehr hervortritt; in anderen Fällen sind sie mit einer Seitenkante aufgewachsen oder mit der Basis, in welchem Fall sie oft verkürzt, als dreiseitige Pyramiden erscheinen. Die eine Kugel einschliessenden Scheiben liegen bald parallel mit der Glasplatte, bald in schiefer Stellung dagegen. Zuweilen sieht man fast gar keine kleinen Kugeln, die dunkeln Ränder bestehen dann auch aus Rhomboëdern und Scheiben, die in diesem Falle nur kleiner und zusammengehäufter sind; es hängt diess wohl von der Dicke oder Dünne der Tropfen ab. Aragonit erscheint bei diesen grossen und flachen Tropfen auch; in grösseren Krystallen und in grösserer Menge ganz am Rande, in sehr kleinen Krystallen und in geringer Menge in der Mitte.

Lässt man einen Tropfen von einer sehr verdünnten Auflösung auf der Glasplatte verdampfen, so sieht man gewöhnlich in dem Doppelkreis noch einen Kern, der aus Aragonit besteht; er hat die Form von sehr kleinen Stäbchen, die mehr oder weniger gerade, in verschiedenen Richtungen durcheinander liegen. Die Kreise selbst bestehen, wie bei den Tropfen einer concentrirteren Auflösung, aus sehr kleinen Kügelchen; sie sind aber breiter und die Kügelchen überhaupt vorherrschender; nach dem Innern kommen dann Rhomboëder, die aber bei den angestellten Versuchen stets mit der Hauptaxe aufgewachsen waren und als dreiseitige Pyramiden erschienen.

Es bilden sich also auch bei der *Verdunstung der Tropfen: Kreide in kleinen Kügelchen, Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben, und Aragonit in kleinen Stäben.*

Versuche mit Kalkwasser.

Wenn man eine Schale mit Kalkwasser neben einer anderen mit concentrirter Schwefelsäure unter einer Glasglocke einige Zeit stehen lässt, und die Schwefelsäure von Zeit zu

Zeit erneuert, so erhält man, wie Gay-Lussac gezeigt hat*), durch Verdunstung des Wassers kleine durchsichtige Krystalle von Kalkhydrat ($\dot{Ca}\dot{H}$), die sich bei der gewöhnlichen Temperatur mehrere Tage erhalten, aber sich zuletzt in kohlensauren Kalk umändern. Sie sind reguläre sechsseitige Prismen mit der geraden Endfläche, und nach dieser sehr vollkommen spaltbar.

Da Kalkhydrat in Wasser von höherer Temperatur schwerer löslich ist als in Wasser von niederer Temperatur, so erhält man Krystalle von Kalkhydrat noch auf eine einfachere und schnellere Weise, wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem verschlossenen Stöpselglase in der Röhre des geheizten Stubenofens einen Tag stehen lässt. Das überschüssige Kalkhydrat scheidet sich in Krystallen ab, und diese lösen sich nicht wieder auf, wenn das Kalkwasser wieder kalt wird. Die Krystalle sind allerdings nur klein, höchstens eine Linie gross, aber sehr glattflächig und glänzend, so dass sich ihre Form sehr gut mit blossen Augen erkennen lässt. Sie zeigen auch öfters noch Abstumpfungsflächen der abwechselnden Endkanten des sechsseitigen Prisma, doch sind diese Flächen zu klein, um sie mit dem Reflexionsgoniometer messen zu können**).

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem Becherglase bei der gewöhnlichen Temperatur stehen lässt, so bedeckt es sich sehr bald mit einer Haut, die, mit Säuren sogleich geprüft, nicht oder nur sehr wenig braust, also noch fast reines Kalkhydrat ist, aber mit einer Glasplatte abgehoben und auf derselben mit einigen Tropfen benetzt und mit dem Glasstabe umgerührt, sogleich

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 1816. t. I, p. 334.*

**) Die Krystalle sind sehr wahrscheinlich mit dem Brucit, dem natürlich vorkommenden Talkerdehydrat, isomorph; dasselbe krystallisirt auch in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche, die Krystalle sind nach dieser ebenfalls sehr vollkommen spaltbar, und Rhomboëderflächen auch bei diesen beobachtet, doch lässt sich diese Isomorphie mit völliger Bestimmtheit erst aussprechen, wenn man auch bei dem Kalkhydrat die Neigung der Rhomboëderflächen gemessen hat.

Kohlensäure anzieht, mit Säuren braust und unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen erscheint, welche sich sehr bald in meistens deutliche Rhomboëder von Kalkspath umändern*). Lässt man die mit der Glasplatte abgehobene Haut auf derselben eintrocknen, so zertheilt sie sich auch in kleine Kügelchen, die sich in Rhomboëder umändern, doch sind in diesem Fall die letzteren nur sehr klein.

Nach mehreren Stunden besteht die Decke aus einer Zusammenhäufung von lauter sechsseitigen Tafeln, die mit ihren Seitenflächen aneinander grenzen, und die, wenn sich Zwischenräume zeigen, was auf grosse Strecken gar nicht der Fall ist, mit stängligen Krystallen excentrisch umgeben sind. Die Flächen der sechsseitigen Tafeln sind aber nicht glatt und homogen, sondern körnig, auch die Seiten gerundet, die stängligen Krystalle dagegen durchsichtig, und wo die Enden auskrystallisirt sind, scharfkantig. Mit Säuren befeuchtet, löst sich alles mit lebhaftem Brausen auf. Erhitzt man Stücke der Decke, nachdem sie getrocknet ist, in einem kleinen Kölbchen über der Spirituslampe, und hat man solche genommen, an welchen sich keine oder nur wenige von den stängligen Krystallen befanden, so erhält man keine oder nur eine geringe Menge von Feuchtigkeit; wenn man Stücke mit diesen Krystallen genommen hat, mehr Feuchtigkeit. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben sich nun die körnigen sechsseitigen Tafeln gar nicht verändert, dagegen die stängligen Krystalle ganz undurchsichtig geworden sind; die sechsseitigen Tafeln bestehen also aus einem Aggregat von Kalkspath, worin sich das ursprüngliche Kalkhydrat umgeändart hat, und die stängligen Krystalle aus wasserhaltigem kohlensauren Kalk.

Nimmt man die Decke, die sich gebildet hat, den fol-

---

*) Es ist sehr schwer anzugeben, wie diese Umänderung erfolgt wenn man auch das Auge nicht von dem Mikroskop fortbewegt. Der Verf. hat aber häufig gesehen, dass kleine Kugeln dabei ganz verschwinden und in der Feuchtigkeit auf der Platte sich ganz auflösen, während sich andere vergrössern und umändern.

genden Tag ab, und filtrirt man die Flüssigkeit, so bedeckt sich das Filtrat noch während des Filtrirens mit einer Haut, die mit der Zeit dicker wird, aber doch nicht mehr solchen Zusammenhang hat, wie früher. Sie zeigt noch unter dem Mikroskop dieselben Erscheinungen, aber die sechsseitigen Tafeln sind in geringerer Menge, die stängligen Krystalle in grösserer Menge vorhanden; die ersteren liegen mehr einzeln und sind von den stängligen Krystallen excentrisch umgeben; man kann nun alle Eigenschaften der letzteren besser studiren.

Fährt man mit dem Abnehmen der Decke weiter fort, so vermindert sich bei den später sich bildenden Decken die ursprüngliche Bildung des Kalkhydrats immer mehr, und man erhält zuletzt nur wasserhaltigen kohlensauren Kalk, dessen stänglige Krystalle sich aber immer noch um einzelne Punkte excentrisch verbreiten und auf diese Weise verschiedene sternförmige Gruppen bilden. Die Enden der Krystalle, wo diese Gruppen nicht eng an einander schliessen, sind oft recht scharfkantig, doch ist es mir nicht möglich gewesen, an ihnen die Form der Krystalle genau zu bestimmen *).

Wenn sich nach Abnehmen der Decke erst nach mehreren Stunden eine neue dünne Decke auf der Oberfläche bildet, oder wenn man concentrirtes Kalkwasser mit wenigstens 3 Raumtheilen Wasser vermischt, so bildet sich nun auch kein wasserhaltiger kohlensaurer Kalk mehr, sondern wasserfreier kohlensaurer Kalk und zwar in den gewöhnlichen Rhomboëdern krystallisirter Kalkspath; Aragonit habe ich auch bei noch grösserer Verdünnung des Kalkwassers auf diese Weise nicht erhalten. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers bei der gewöhnlichen Temperatur bildet sich also, je nach dem Grade der Concentration, ein Gemenge von Kalkhydrat und wasserhaltigem kohlensauren*

*) Die Form der Krystalle des wasserhaltigen kohlensauren Kalks wird verschieden angegeben. Pelouze beschreibt sie als sehr spitze Rhomboëder, Becquerel als rhombische Prismen, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärft wie Aragonit, Fürst Salm-Horstmar als unregelmässig sechsseitige Säulen (vergl. Gmelin's Chemie, Bd. II, p. 183).

Kalk, reiner wasserhaltiger kohlensaurer Kalk oder wasserfreier rhomboëdrischer kohlensaurer Kalk.

Lässt man dickere oder flachere Tropfen von dem concentrirten oder verdünnten Kalkwasser auf der Glasplatte verdunsten, so erhält man stets nur kleine Kugeln und Rhomboëder, als Kreide und Kalkspath, nur ist bei den dickeren Tropfen das Verhältniss der Rhomboëder zu den Kugeln grösser als bei den flacheren. Die Rhomboëder sind an den Rändern gehäufter; sie liegen seltener einzeln, und sind gewöhnlich zu körnigen Partien zusammengehäuft, und diese sind meistentheils rund, so dass es das Aussehen hat, als wären diese körnigen Partien erst aus Krystallen von Kalkhydrat entstanden.

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser bei der Kochhitze des Wassers im Wasserbade erhitzt, so bedeckt es sich noch schneller, als wenn man es bei der gewöhnlichen Temperatur stehen lässt, mit einer Haut. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht sie aus kleinen Kügelchen, zwischen denen sich aber schon einige grössere Krystalle von Kalkhydrat, niedrige sechsseitige Tafeln befinden. Nach kurzer Zeit ist die Haut schon dicker geworden, und besteht nun theils aus Aragonit und theils aus Kalkhydrat. Der Aragonit findet sich in feinen excentrisch gruppirten Prismen, die neben einander liegende büschel- und sternförmige Partien bilden, das Kalkhydrat in unregelmässigen Zusammenhäufungen von niedrigen sechsseitigen Prismen. Mit der Zeit werden die feinen Prismen von Aragonit grösser, besonders wenn in der Decke Risse entstehen, an denen Raum für die Bildung grösserer Krystalle da ist. Es bilden sich nun auch unter der Decke von Aragonit einzelne Krystalle von Kalkhydrat, die oft eine bedeutende Grösse haben. Dampft man die ganze Masse zur Trockniss ab, so besteht die ganze Masse nur aus einem Gemenge von Aragonit und Kalkhydrat, was an den Seiten des Gefässes ansitzt, ist meistentheils reiner Aragonit, an dem Boden ist das Kalkhydrat gehäufter, hier erkennt man oft schon die Krystalle mit blossen Augen.

Wenn man verdünntes Kalkwasser im Wasserbade abdampft und die Vorsicht gebraucht, erst Wasser zu kochen, dann nach und nach kleine Mengen von Kalkwasser hineinzutragen und dann abzudampfen, so erhält man nur Aragonit. Setzt man verdünntes Kalkwasser, z. B. 1 Raumtheil gesättigtes Kalkwasser mit 12 Theilen heissen oder kalten Wassers, in die Röhre des geheizten Stubenofens, so erhält man ein Gemenge von Aragonit und Kalkspath, Rhomboëder, die mit sehr zierlichen Büscheln von Aragonit besetzt sind. Nimmt man diese Krystalle aber nicht aus der Flüssigkeit heraus, ehe diese erkaltet, und trocknet sie, so ändert sich der Aragonit mit Beibehaltung der Form sehr bald in Kalkspath um, und erscheint unter dem Mikroskop voller schwarzer Punkte, wie der über der Spiritusflamme erhitzte Aragonit. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers in der Kochhitze des Wassers erhält man also, wenn die Auflösung gesättigt ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkhydrat, wenn sie verdunstet ist, nur Aragonit, oder wenn die Temperatur etwas niedriger ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkspath.*

Lässt man das Kalkwasser nicht wie bisher die Kohlensäure aus der Luft anziehen, sondern leitet man das kohlensaure Gas aus einem Entbindungsapparat gleich in grösserer Menge in das Kalkwasser, so entsteht sogleich eine starke Trübung und ein starker Niederschlag; es bildet sich nun aber gar kein Kalkhydrat oder wasserhaltiger kohlensaurer Kalk, sondern es entsteht nur wasserfreier kohlensaurer Kalk, jedoch unter verschiedenen heteromorphen Zuständen. Leitet man das kohlensaure Gas eine kurze Zeit in das Kalkwasser bei der gewöhnlichen Temperatur, so besteht der Niederschlag unter dem Mikroskop untersucht zuerst aus lauter kleinen Kügelchen, die sich aber nach und nach vergrössern, und nach kürzerer oder längerer Zeit sich sämmtlich in *Rhomboëder* also in *Kalkspath* umändern. Es genügt zur Hervorbringung dieser Erscheinung schon, wenn man die ausgeathmete Luft in das Kalkwasser hineinbläst, am besten durch eine Glasröhre, die man in das Kalkwasser hineinsteckt. Ist das Kalkwasser sehr verdünnt, so löst sich der entstan-

dene Niederschlag sehr bald in der überschüssigen Kohlensäure auf, ist das Kalkwasser aber gesättigt, so war es dem Verf. bisher nicht gelungen, den entstandenen Niederschlag vollkommen aufzulösen; wahrscheinlich weil der Niederschlag zuletzt schon krystallinisch wird, und sich dann schwerer auflöst; er würde sich also bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung der Kohlensäure wohl aufgelöst haben.

Leitet man das kohlensaure Gas in Kalkwasser, das man in einem Wasserbade mit kochend heissem Wasser erwärmt hat, so besteht der Niederschlag unter dem Mikroskop betrachtet aus einzelnen kleinen geraden Prismen von Aragonit, die nicht selten zu zweien unter schiefen Winkeln zusammentreffen, zuweilen auch unter anscheinend rechten Winkeln sich kreuzen. Es ändert hierbei in dem Resultate nichts, ob man Kalkwasser genommen hat, was gesättigt ist, oder mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt ist. Im ersteren Fall trübt es sich schon beim Kochen, im letzteren Fall nicht, aber auch der im ersteren Fall entstandene Niederschlag ändert sich sehr bald in Aragonit um. Zuweilen finden sich wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath, aber diese sind nur zufällig darin enthalten.

Nachtrag.

Bildung von Kalkspath aus concentrirten Auflösungen bei höherer Temperatur.

Wenn man eine mit der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser ganz gefüllte cylindrische Flasche, wohl verschlossen in die Röhre des geheizten Stubenofens stellt, und darin einige Zeit stehen lässt, so setzen sich an den Seiten und am Boden der Flasche überall kleine glänzende Krystalle ab, die unter dem Mikroskop betrachtet, sich als ganz grosse, deutliche, zweifellose Rhomboëder von Kalkspath zu erkennen geben, und sich, wenn man die Flüssigkeit in der Flasche wieder erkalten lässt, nicht wieder auflösen. Man sieht daraus, dass sich der kohlensaure Kalk wie das Kalkhydrat verhält, und in der Wärme in den Auflösungsmitteln weniger

auflöslich ist, als in der Kälte. *Es bildet sich also auch in höherer Temperatur aus concentrirten Lösungen Kalkspath.* Dasselbe findet aber auch statt, wie früher gezeigt ist, wenn man die Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser in einem offenen Becherglase in die Röhre des geheizten Stubenofens stellt, indem in diesem am Boden des Glases ein Absatz von Kalkspath entsteht, während sich die Flüssigkeit an der Oberfläche mit einer Decke von Aragonit bedeckt. Man hat aber nun diesen Absatz am Boden nicht der Entweichung des kohlensauren Gases zuzuschreiben, sondern dem verminderten Auflösungsvermögen des kohlensauren Wassers auf den kohlensauren Kalk, wenn auch die Bildung an der Decke offenbar dem ersteren Umstande zuzuschreiben ist. Die Bildung des Kalkspaths bedingt also nicht immer eine niedrige Temperatur, was für die Beurtheilung des Vorkommens des Kalkspaths in der Natur nicht ohne Bedeutung ist.

XLI.

Ueber die unterniobsauren Salze.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Novbr. 1860.)

Die Verbindungen der Unterniobsäure mit den Basen theilen im Allgemeinen die Eigenschaften der Salze der Tantalsäure und der Niobsäure. Das *Kalisalz* ist in einem Ueberschuss von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali auflöslich, und es ist daher schwer, das neutrale Salz rein darzustellen. Wird Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali zusammengeschmelzt, so wird aus letzterem so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass die Verbindung $3\dot{\text{K}} + \dddot{\text{N}}\text{b}$ entsteht.

Das *unterniobsaure Natron* ist das wichtigste der unterniobsauren Salze, da es zur Darstellung aller unlöslichen Salze der Unterniobsäure benutzt wird. Es ist etwas leichter im Wasser löslich, als das niobsaure und das tantalsaure Natron, und kann in grösseren und deutlicheren Krystallen erhalten werden, als diese Salze. Es kann mit 5 Atomen und mit 7 Atomen Krystallwasser dargestellt werden, und das Salz ist von derselben Beschaffenheit, mag es aus einer Säure bereitet sein, die durch Zersetzung des Unterniobchlorids erhalten ist, oder aus einer solchen, die man unmittelbar aus den Columbiten erhalten hat. Es ist wie die Natronsalze der Tantalsäure und der Niobsäure in einer Lösung von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron nicht löslich, aber wenn diese verdünnt sind, so ist es darin besonders beim Kochen löslicher, als die Natronsalze der beiden anderen Säuren, so dass man diese auf keine andere Weise von der Unterniobsäure besser zu trennen im Stande ist, als durch Behandlung mit Lösungen von Natronhydrat oder von kohlensaurem Natron von einer gewissen Stärke. Das unterniobsaure Natron verliert bei 100° C. den grössten Theil seines Krystallwassers, löst sich dann wieder vollständig in Wasser auf, wodurch es sich wesentlich von dem niobsauren, besonders aber von dem tantalsauren Natron unterscheidet. Geglüht verwandelt sich das neutrale Salz in ein saures Salz und in Natronhydrat, das seinen Wassergehalt gegen Kohlensäure umtauschen kann, wenn das Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak bewirkt wird. Es geschieht dieses Zerfallen des unterniobsauren Natrons erst bei einer höheren Temperatur, als das ähnliche Zerfallen des niobsauren und des tantalsauren Natrons.

Das neutrale unterniobsaure Natron enthält 3 Mal so viel Sauerstoff in der Säure als im Natron, und ist daher $\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{N}}}\mathrm{b}$. Man kann ein basisches Salz, oder vielmehr eine Verbindung des neutralen Salzes mit Natronhydrat erhalten, so wie auch saure Salze, welche zum Theil auch auflöslich im Wasser sind, wodurch sie sich wesentlich von den sauren Natronsalzen der Niobsäure und der Tantal-

säure unterscheiden. Sie entstehen durchs Zusammenschmelzen von Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron. Schmelzt man Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron so lange zusammen, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfindet, so bildet sich ein unterniobsaures Salz, das im Natron und in der Säure gleich viel Sauerstoff enthält, also $3\dot{N}a + \dddot{\bar{N}}b$ ist. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich in neutrales Salz, während 2 Atome Natronhydrat frei werden.

Leitet man durch die Lösung des unterniobsauren Natrons Kohlensäuregas, so wird erst nach sehr langer Zeit ein saures Natronsalz gefällt. Die Lösung des neutralen Salzes erhält sich daher unverändert an der Luft und wird auch durchs Kochen nicht unverändert, wodurch es sich wesentlich vom tantalsauren Natron unterscheidet.

Wird die Lösung des unterniobsauren Natrons mit Chlorammonium versetzt, so erhält man erst nach längerer Zeit eine Fällung, die ein sehr saures unterniobsaures Ammoniumoxyd ist. Fügt man die Lösung des neutralen Natronsalzes zu Lösungen von neutralen Salzen mit irgend einer nicht alkalischen Base, so aber, dass diese im Ueberschuss vorhanden sind, so erhält man Fällungen von neutralen unterniobsauren Salzen von einer ähnlichen Zusammensetzung, wie sie das neutrale unterniobsaure Natron hat. Der Verf. hat die neutralen Salze der Unterniobsäure mit der Magnesia, dem Silberoxyd, dem Quecksilberoxydul und dem Kupferoxyd untersucht, in welchen allen der Sauerstoff der Unterniobsäure ein Dreifaches von dem der Base ist.

XLII.
Ueber monoklinoëdrisches Magnesiahydrat oder Texalith.

Von

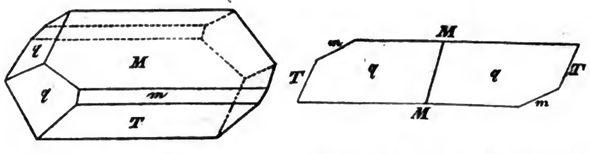
R. Hermann.

Kürzlich erhielt ich von Herrn Dr. Krantz, unter dem Namen: krystallisirter Brucit von Texas in Pennsylvanien, ein Mineral, dessen Krystalle verschieden waren von den von Dana beschriebenen Krystallen des Brucits. Letztere bestanden nämlich aus einer Combination zweier Rhomboëder mit der Basis, während die Krystalle von Texas monoklinoëdrisch waren. Das Magnesiahydrat ist daher dimorph. Ich werde das monoklinoëdrische Magnesiahydrat, zum Unterschiede von dem hexagonalen Brucite, nach seinem Fundorte Texalith nennen.

Das von mir näher untersuchte Exemplar von Texalith bildet ein handgrosses Stück, dass durch ein Aggregat von Krystallen von verschiedener Grösse gebildet wurde. Die Krystalle waren farblos, klar und durchsichtig, mit ausgezeichneter Spaltbarkeit, nach einer Richtung. Glänzend, auf der Spaltungsfläche Perlmutterglanz, auf den übrigen Flächen Glasglanz. Härte 2, spec. Gew. 2,36.

Die Form der Krystalle war monoklinoëdrisch und homöomorph mit Epidot.

Die Flächen der Krystalle bestanden aus der vorwaltenden Basis $OP(M)$, dem Orthopinakoïde $\infty P \infty (T)$, der hinteren schiefen Endfläche $-\frac{1}{2} P \infty (m)$ und dem vorderen schiefen Prisma $+2P(q)$.



Texalith.	Epidot nach v. Kokscharoff.
$T:M = 115^{0}$.	$T:M = 115^{0}\ 24'$.
$M:m = 157^{0}$.	$M:m = 157^{0}\ 29'$.
$q:M = 90^{0}$.	$q:M = 90^{0}\ 18'$.
$q:T = 119^{0}$.	$q:T = 118^{0}\ 44'$.

Spaltbar *OP(M)*.

Da es wünschenswerth war, das optische Verhalten des Texaliths kennen zu lernen, so ersuchte ich Herrn Dr. Auerbach in dieser Hinsicht einige Versuche anzustellen. Derselbe bemerkt darüber:

„Der Texalith zeigte die Polarisations-Erscheinungen in der Turmalin-Zange recht deutlich, und zwar in der Art, wie sie einem 3 und 1axigen Minerale zukommen. Es zeigten sich nämlich concentrische farbige Kreise (nicht Ellipsen), welche von einem rechtwinkligen Kreuze durchschnitten waren."

Ganz so würde sich Brucit verhalten haben. Im optischen Verhalten findet also kein Unterschied zwischen Texalith und Brucit statt. Es ist diess eine Anomalie, die ich mich begnügen muss anzudeuten. Der Texalith enthielt keine Spur Kohlensäure. Durch Glühen verlor das Mineral 30,33 p.C. im Gewicht, und nahm dabei eine graue Farbe an. Das geglühte Mineral löste sich mit Zurücklassung einer geringen Menge von Manganoxyd in Schwefelsäure auf. In der Auflösung fand sich nur noch reine Magnesia. Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportion.
Talkerde	68,87	27,06	27,24	1,01
Manganoxydul	0,80	0,18		
Wasser	30,33	26,96		1,00
	100,00			

Der Texalith ist daher ebenso wie der Brucit $\dot{Mg}\dot{H}$.

XLIII.
Ueber die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Ueber die Verbindung, welche Schwefelsäure mit salpetriger Säure oder wie Einige behaupten, mit Stickoxyd eingeht, hat E. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 213) Versuche angestellt, aus denen er den Schluss zieht, dass die Schwefelsäure sowohl mit Stickoxyd als auch mit salpetriger Säure krystallisirte Verbindungen zu liefern im Stande sei. Indem der Verf. das Stickoxyd als zweiatomige Verbindung ansieht, eben so die Untersalpetersäure, welche das zweiatomige Radical NO_2 enthält, wogegen in der salpetrigen Säure das einatomige Radical NO_2 enthalten ist, veranschaulicht er die Entstehung jener beiden schwefelsauren Verbindungen also:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + NO_2\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$$

Schwefel-säure. Untersalpeter-säure. Schwefels. Stickoxyd.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NO_2.NO_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$$

Schwefel-säure. Salpetrige säure. Schwefels. salpetrige Säure.

Die beiden Verbindungen, welche der Verf. dargestellt hat, entsprechen zwar in der Zusammensetzung nicht den aus obiger Formel deducirten, indessen zweifelt er wenigstens nicht daran, dass in dem einen Fall der Wasserstoff der Schwefelsäure durch Stickoxyd, im andern Fall durch das Radical der salpetrigen Säure ersetzt sei.

I. Man gewinnt die Verbindung mit Stickoxyd, wenn zu Schwefelsäure ein Ueberschuss von Untersalpetersäure gesetzt wird. Das Ganze erstarrt zu Krystallen, welche man auf poröser Thonplatte über Schwefelsäure trocknet. Dieselben schmelzen bei 73°, geben dabei aber immer rothe Dämpfe aus, und bestehen in 100 Th. aus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Ber.
S_6	25,49	25,62	—	—	—	—	—	—	26,0
H_4	—	—	1,24	1,34	1,46	—	—	—	1,2
N_2	—	—	—	—	—	7,40	7,48	7,48	7,6
O_{30}	—	—	—	—	—	—	—	—	65,2

Die Formel, mit welcher diese Zahlen übereinstimmen, ist nach dem Verf.:

$$2 \cdot \left(\begin{matrix}S_2O_4 \\ N' \; O_2\end{matrix}\right\}O_4) + \left.\begin{matrix}S_2O_4 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$$

also eine Verbindung der sogen. Untersalpetersäure.

Bei einem Versuch, in zugeschmolzener Röhre durch Wasserbadwärme eine andere Verbindung des Stickoxyds mit der Schwefelsäure darzustellen, erhielt man eine sehr schöne Krystallmasse, welche indess dieselbe Zusammensetzung besass.

II. Wenn zu dem ersten Hydrat der Schwefelsäure wasserfreie salpetrige Säure, nach Fritzsche's Methode gewonnen, zugesetzt wurde, so bildete sich eine krystallinische Masse (den Schmelzpunkt giebt der Verf. nicht an) von folgender procentiger Zusammensetzung.

						Berechnet.
S	26,42	26,74	26,92	—	—	25,2
H	—	—	—	—	—	2,8
N	—	—	—	9,98	10,55	11,0
O	—	—	—	—	—	63,0

Der Berechnung hat der Verf. die Formel $\left.\begin{matrix}S_2O_4 \\ H,NO_2\end{matrix}\right\} O_4$ zu Grunde gelegt. In ihr nimmt er das einatomige Radical der salpetrigen Säure NO_2 an.

In beiden Verbindungen wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der Stickstoff als Gas ermittelt und das beim Glühen der Substanz mit Bittererde in einer langen mit Kupferdrehspänen gefüllten Verbrennungsröhre entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Betrachten wir die beiden Verbindungen nach der gewöhnlichen Anschauungsweise und vergleichen sie mit den bisher bekannten, so ist die von

Gaultier de Claubry	$\overset{\cdots}{\bar{N}}_2\overset{\cdots}{\bar{S}}_5\dot{H}_4$	
de la Provostaye	$\overset{\cdots}{\bar{N}}\,\overset{\cdots}{\bar{S}}_2$	(Brüning ebenso)
Mitscherlich	$\overset{\cdots}{\bar{N}}\,\overset{\cdots}{\bar{S}}_2 + O +$ Wasser.	
Weltzien (I)	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}_2\overset{\cdots}{\bar{S}}_4 + 2\dot{H}\,\overset{\cdots}{\bar{S}} + 2\dot{H}$	
„ (II)	$\overset{\cdots}{\bar{N}}\,\overset{\cdots}{\bar{S}}_2 + \dot{H}$	

Dürfte man in Weltzien's Verbindung (I) 2 Atome Wasserstoff mehr annehmen (was freilich Analyse 5 kaum noch zu gestatten scheint), dann würde sich auch diese Verbindung einfach den bisherigen anreihen, nämlich als $\overset{\cdots}{\bar{N}}\,\overset{\cdots}{\bar{S}}_2 + \dot{H}\,\overset{\cdots}{\bar{S}} + 2\dot{H}$.

III. Der Verf. hat auch seine im Jahre 1854 begonnenen Versuche über die Einwirkung des Jods auf salpetersaures Silberoxyd wieder aufgenommen, um Deville's wasserfreie Salpetersäure darzustellen. Es wurde in einem mit völlig trockner Kohlensäure gefüllten Apparat ein Gemenge gleicher Aequivalente Jod und Silbernitrat erhitzt und die Destillationsproducte zuerst durch eine Röhre mit Stücken geschmolzenen Silbernitrats, dann durch eine U-Röhre, die stark erkaltet war, geleitet, schliesslich über Quecksilber aufgefangen, wo Kalihydratlösung die Kohlensäure absorbirte. Die Reaction bei Wasserbadwärme war sehr heftig, aber es entwich keine Spur Sauerstoff, sondern in der Retorte blieb Jodsilber und jodsaures Silberoxyd und in dem U-Rohr verdichtete sich eine farblose krystallinische bei — 12° schmelzbare, bei 28° kochende Masse die 29,75 p.C. Stickstoff enthielt, in eiskaltem Wasser als dunkelbraunes Oel niedersank, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd entwickelte, mit einem Worte die Eigenschaften der Untersalpetersäure oder salpetersauren salpetrigen Säure hatte.

Demnach ist die Einwirkung des Jods nicht wie die

des Chlors auf salpetersaures Silberoxyd, sondern sie veranschaulicht sich so

$$3.\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ und } 3J = 2AgJ, \dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot}{J} \text{ und } 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.$$

XLIV.

Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Dr. Knop „über die bei Vegetationsversuchen bisher befolgten Untersuchungsmethoden“ (d. Journ. LXXXI, 321).

Von

Dr. Julius Sachs.

Die Kritik, welcher Herr Dr. Knop in der angezogenen Abhandlung meine Vegetationsversuche unterworfen hat, kann ich nicht unerwiedert lassen. Indem Herr Dr. Knop die Richtigkeit meiner Angaben bestreitet, scheint er sogar geneigt, meine Wahrhaftigkeit in Zweifel zu stellen. Das Urtheil über diese Richtung seiner Polemik kann ich ruhig competenten Richtern und der Zukunft überlassen. Die Sache selbst anlangend, so hat Herr Dr. Knop die Frage, um welche es sich handelt, nicht richtig aufgefasst, und ich bin genöthigt, zum Beweise dessen meine Entgegnung Satz für Satz aus den gedruckt vorliegenden Documenten zu belegen.

Es handelt sich um die Vegetation der *Landpflanzen im Wasser*, statt im Boden, zum Zweck genauer Ernährungsversuche mit Landpflanzen.

Zunächst bin ich genöthigt, die Frage selbst hier nochmals in ihrer wahren Form vorzuführen.

In meiner 1857 der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien durch Herrn Prof. Unger vorgelegten und 1858 erschienenen Abhandlung über die gesetzmässige Stellung der Nebenwurzeln finden sich pag. 3 und 4

folgende Betrachtungen: „Man kann sich die Frage vorlegen, ob die Capillarität des Bodens bei der aufsaugenden Thätigkeit der Wurzeln als ein wesentliches Moment zu betrachten ist, ja man kann die Frage aufwerfen, ob die Gegenwart irgend eines Bodens überhaupt eine Vegetationsbedingung ist und wie die Pflanze ohne dieselbe vegetirt.“ (Es ist hier von Landpflanzen die Rede.) Dieses war die von mir aufgestellte *Frage!* — Das *leitende Princip* für die Beantwortung derselben stellte ich pag. 4 in folgendem Satze hin: „Als Kennzeichen, dass die Pflanze den Assimilationsprocess gehörig ausführt, kann man es betrachten, wenn sie es bis zu einer Entwicklungsstufe bringt wo bei regulärer Gestalt ihr Gewicht ein Vielfaches des Samengewichtes ist. Die Entwickelung von Blüthe und Samen hängt noch von anderen Umständen ab und ist bei den obenberührten Fragen nicht unumgänglich nothwendig. Meine daselbst beschriebenen, in Wasser erzogenen, zum Theil noch jetzt aufbewahrten Pflanzen leisteten diesem Princip Genüge und waren daher geeignet, die Frage vorläufig zu bejahen. Das kalkreiche Wasser und das schöne Klima von Prag, ferner die Sorgfalt, welche ich den in meinem Studirzimmer stehenden Pflanzen widmen konnte, bewirkten so kräftige Vegetationen, wie ich sie später nur durch weiter gediehene Einsicht und viele Mühe in dem rauhen und lichtarmen Thale von Tharand zu überbieten vermochte. In dem Anfangs Januar 1859 ausgegebenen Hefte (1) des „chemischen Ackermannes“ drückt sich Herr Hofrath Dr. Stöckhardt p. 30 folgendermassen aus: „Fühlt der Agriculturchemiker dieselben Umstände (welche mich nämlich auf die oben angegebene Frage gebracht hatten) und noch andere dazu bei seinen Untersuchungen über die Nahrungsmittel der Pflanzen, ihre Aufnahme u. dgl. mehr, so musste eine Mittheilung, wie die des Dr. Sachs (u. s. w.) die grösste Aufmerksamkeit, wie die Hoffnung erwecken, dass dieses zunächst nur für botanische Zwecke benutzte Verfahren möglicher Weise auch eine sehr erwünschte *neue agriculturchemische Forschungsmethode* darstellen könne.“ Nach der Mittheilung seiner eigenen Versuche, auf welche ich zurückkomme, fährt er

p. 35 fort: „Ich bekenne, nach den Beobachtungen, die ich mittelst derselben (Forschungsmethode) bis jetzt gemacht, dass ich sehr viel von ihr erwarte und sie für berufen erachte, uus über die Keimung, über die Wurzelausbildung und Ausbreitung, die Wurzelausscheidungen, die Aufnahme der Pflanzennährmittel, die specifische Wirkung der einzelnen Nährmittel, und vieles Andere in kurzer Zeit ganz bestimmte Aufschlüsse zu verschaffen," u. s. w. Diese Empfehlung, welche einerseits den Fragepunkt scharf hervorhebt, beruhte andererseits auf Versuchen, welche Herr Hofrath Stöckhardt bereits im Frühjahre 1858 durch Dr. Handtke hatte anfangen lassen.

Schon am 26. Juli 1858 zeigte er die so gewonnenen Pflanzen bei einem besonderen Vortrage über diesen Gegenstand in der Generalversammlung des Dresdner landw. Kreisvereins in Schandau vor, worauf Herr Dr. Knop den Auftrag erhielt, ebenfalls derartige Versuche anzustellen. In dem 3. Hefte der „*landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen*" hat Dr. Knop seine erste Abhandlung über die Erziehung der Landpflanzen im Wasser veröffentlicht, wo er p. 182 sagt: „Ich habe nun eine *erste* Reihe solcher Versuche im vorigen Sommer ausgeführt u. s. w.;" dieser vorige Sommer ist der Sommer von 1858, denn p. 202 liest man, dass die Abhandlung 1859 geschrieben war. Die von ihm daselbst beschriebenen Versuche mit Bohnen fangen nach p. 187 am 10 September 1858 an, am 15. September sind die Bohnen noch Keimpflanzen, da sie noch die Cotyledonen tragen. Demnach sind die ersten Versuche des Dr. Knop erst angefangen worden, als Hofrath Stöckhardt schon am 30. August desselben Jahres bei der Versammlung der deutschen Land- und Forstwirthe in Braunschweig nach Aussage des amtlichen Berichtes p. 372 eine Reihe von im Wasser erzogenen Landpflanzen vorgezeigt hatte. Ferner erschien die erste Beschreibung seiner Versuche im Januarheft 1859 des „Ackersmannes" während die genannte erste Abhandlung des Dr. Knop erst am Schluss des Jahres 1859 erschien. Ich hebe diese Punkte darum hervor, weil Dr. Knop in seiner Abhandlung p. 347 seine Prioritätsansprüche auf dem Umstand basirt, dass er an-

geblich zuerst die Zusammensetzung der mineralischen Nährstofflösungen beschrieben habe. Da nun aber die citirte Abhandlung von Hrn. Hofrath Stöckhardt schon eine grössere Anzahl von Mineralstofflösungen bezeichnet, so gebührt natürlich ihm die Priorität in diesem Punkte. Allein Hr. Dr. Knop befindet sich im Irrthum, wenn er glaubt, dass die Angabe von Nährstofflösungen hinreiche, um ihm die Priorität in Bezug auf die Erziehung von Landpflanzen im Wasser zu sichern. Denn die Frage ist nicht: welche Stoffe brauchen die Landpflanzen, sondern die Frage heisst: *können* die Landpflanzen ihre Nährstoffe, die sie gewöhnlich im Boden finden, auch aus einer wässrigen Lösung aufnehmen, ohne dass dabei die Massenzunahme und die Gestaltenbildung wesentlich beeinträchtigt wird? Das Vorhandensein von Nährstoffen versteht sich ganz von selbst, und ich habe aus diesem Grunde über die anzuwendenden Nährstoffe kein Wort verloren, denn die Qualität derselben kann im *Allgemeinen* nicht zweifelhaft sein. Was aber die Quantität derselben betrifft, ferner die Wirkung einzelner bestimmter Nährstoffe, die Form ihrer Verbindung u. s. w., das sind eben die Probleme, welche durch die Vegetation im Wasser gelöst werden sollen. Ich durfte voraussetzen, dass Chemiker und Physiologen diess ohne weitere Erklärung so auffassen würden und habe es daher den Experimentatoren überlassen, das Problem in ihrer Weise zu bearbeiten. Die Möglichkeit der Vegetation im Wasser, welches Nährstoffe enthält, eröffnet die Möglichkeit, Vegetationsversuche zu machen, welche die Beantwortung bestimmter Ernährungsfragen zum Zweck haben. Ich hatte jene Möglichkeit dargethan, und ihre wissenschaftliche weitere Ausnutzung Anderen dargeboten, aber ich hatte kein Recht, Anderen vorzuschreiben, in welcher Weise sie die Sache weiter führen könnten; ich für meinen Theil habe ruhig weiter gearbeitet in meiner Weise, so lange, bis ich mit der betreffenden Methode bestimmte Fragen über die Wirkung *bestimmter* Nährstofflösungen glaubte lösen zu können. Wenn Hr. Dr. Knop, nachdem ich eine Maispflanze auf das mehr als Hundertfache des Samengewichts, eine andere

bis zur Bildung keimfähiger Samen gebracht hatte, noch daran zweifeln kann, ob ich auch Nährstoffe verwendet habe, so ist dieser Zweifel schwer zu verstehen, und wenn er auf die Anwendung von *Mineralstoffen* als Nährmittel seine Priorität gründet, so muss ich auch diesen Anspruch ablehnen, da wohl Niemand glauben wird, dass ich meine Pflanzen ohne solche ernährt habe. Wenn Dr. Knop p. 347 meine Methode ironisch als „wissenschaftliche" bezeichnet, so erlaube ich mir dagegen sein Verfahren nicht als wissenschaftlich, sondern als unzweckmässig zu bezeichnen, insofern er dabei Mittel und Zweck verwechselt. P. 340 verlangt er, dass die im Wasser erwachsenen Pflanzen ebenso vegetiren sollen, wie die unter gewöhnlichen Umständen; das ist gewiss zu viel gefordert. Man könnte eben so gut verlangen, dass ein Gelehrter einen eben so kräftigen Körper haben solle, wie der Knecht hinter dem Pfluge. Pflanzen, welche im Laboratorium erzogen worden sind, können nur mit solchen verglichen werden, die neben ihnen in demselben Raume erwachsen sind. Ich habe die im Wasser mit Nährstoffen gewachsenen Pflanzen als normal gebildet bezeichnet, weil sie die beiden Haupteigenschaften normal gewachsener Pflanzen zeigen, nämlich Vermehrung der organischen Substanz und Bildung aller Organe bis zum keimfähigen Samen. Dass man im Wasser Riesenpflanzen erziehen könne, war natürlich nicht meine Ansicht.

Die Prioritätsansprüche des Dr. Knop, insofern er dieselben auf Angabe von Nährstofflösungen stützt, sind aus drei Gründen nichtig: 1) weil diess viel früher durch Hofr. Stöckhardt geschehen ist, 2) weil die von Knop angegebenen Stoffe *gar nicht ernährend gewirkt haben*, und 3) weil bei der vorliegenden Frage über die Möglichkeit der Vegetation im Wasser auf die Nährstoffe im *Allgemeinen* nichts ankommt, weil ihre Gegenwart eine nothwendige Voraussetzung ist. Da die von Knop angegebenen Lösungen überhaupt keine Massenzunahme bewirkten, so können sie auch nichts lehren in Bezug auf das Problem, welches durch die Wassererziehung gelöst werden soll. P. 330 seiner Abhandlung legt er dem Umstande

ein grosses Gewicht bei, dass er schon im Jahre 1851 zwei Sumpfpflanzen ausgegraben und in Wasser gestellt habe. Leider ist auch dieses Verdienst nicht ganz neu, denn Theodore de Saussure hat seine schönsten Entdeckungen mit ausgegrabenen Sumpfpflanzen gemacht, welche er lange Zeit im Wasser vegetiren liess; ja Saussure ist sogar schon auf den Gedanken gekommen, den Dr. Knop so sehr betont, dass die Vegetation von Landpflanzen im Wasser etwas Abnormes sei, denn eben aus diesem Grunde wählte er Sumpfpflanzen statt der Pflanzen des trocknen Landes.

Nachdem Dr. Knop in einer s. g. Erklärung (Centralbl. 1860. No. 43) der wissenschaftlichen Welt zu wissen gethan hatte, dass er eine von ihm selbst erfundene These die er aber als die meinige bezeichnet, nicht anerkennen wolle, und dabei die Glaubwürdigkeit meiner Angaben in Zweifel gestellt hatte, forderte ich ihn auf (Centralbl. No. 45. 1860) die Gründe zu nennen, welche ihn zu den Verdächtigungen meiner Versuche berechtigen konnten. Als Antwort bringt er nun p. 342 einige allgemeine Bemerkungen, und spricht sich sodann p. 343 dahin aus dass zumal Maispflanzen, welche nur „wenige Tage, Wochen und Monate lang" sich in Erde entwickelt haben, alsdann sich beim Versuch „ganz gleichgültig" dagegen verhalten, ob man sie in Fluss- und Brunnenwasser oder in mannichfach abgeänderte Salzlösungen stellt. Diese Angabe ist absolut falsch, sie dient aber dem Verf. dazu, die Bemerkung daran zu knüpfen, „*hat man Maispflanzen in der Nähe der Blüthezeit ausgegraben*, so hat es gar keine Schwierigkeit, dieselben so weit fortzubringen, dass nach künstlichem Bestäuben der weiblichen Blüthe, Kolben mit ganz geschlossenen Reihen reifer Samen sich entwickeln u. s. w." Objectiv betrachtet, ist dieser Satz falsch. Wenn er aber an der Stelle, wo er steht, wohl gar auf eine von mir beabsichtigte Täuschung hindeuten sollte, so könnte ich eine derartige Wendung der Entgegnungen des Hrn. Dr. Knop in der That nicht als eine *würdige* und bei wissenschaftlichen Erörterungen übliche bezeichnen.

Für die Leser führe ich einen Bericht des Hofrath Stoeckhardt im „chemischen Ackersmann, Januarheft 1860, p. 40“ an, welcher sich auf die von Dr. Knop erwähnten Maispflanzen bezieht. Daselbst steht: „Zwei lufttrockene Körner vom Badener Mais, deren jedes 0,37 Grm. wog, wurden am 1. Mai (1859) in feuchte *Sägespähne* gelegt, und durch künstliche Erwärmung bis zum 3. Mai so weit zum Keimen gebracht, dass die Wurzeln 1 Zoll lang waren und die Keime eben den Samen durchbrachen. In diesem Zustande wurden sie in Brunnenwasser gestellt; sie trieben hier innerhalb 10 Tagen zwei vollständig entfaltete Blätter u. s. w.“ In meiner erwähnten Gegenerklärung lässt Dr. Knop in dem Citat p. 345 den Relativsatz weg („welche in wässrigen Lösungen mehr als das *Hundertfache* des Samengewichts erreicht hatte“), und versucht auf diese Weise glauben zu machen, dass eine der genannten Maispflanzen nicht existire. Beide Pflanzen befinden sich aber noch jetzt im Laboratorium zu Tharand!

Ich habe mehrfach die gegründete Ueberzeugung ausgesprochen, dass Landpflanzen im Wasser normal vegetiren können. Ich habe auch zwei Maispflanzen genannt, von denen die eine mehr als das Hundertfache des Samengewichts erzeugte, eine andere aber vier reife Körner brachte; daraus hat nun Dr. Knop den Satz zusammengestellt (p. 341), „dass Landpflanzen in wässrigen Salzlösungen normal vegetiren und ihr Erntegewicht gegen das des Samens um mehr als das Hundertfache vermehren können.“ Diesen Satz nennt Dr. Knop meine „These“, obwohl ich ihn nirgends in dieser Form ausgesprochen habe, weil er in dieser Form nicht auf alle Fälle passt, und eine Uebertreibung enthält. Im Gegensatz zu dem mir untergeschobenen Satze will ich diejenige Fassung meiner Ansicht hier mittheilen, welche jeder aufmerksame Leser in meinen bezüglichen Schriften ohnehin gefunden haben wird. Auf Grund meiner früheren und jetzt noch mehr auf Grund der 1860 von mir gemachten Versuche behaupte ich, dass man Landpflanzen in wässrigen Nährstofflösungen so erziehen kann, dass sie normal vegetiren, d. h. dass die Pflanzen dabei ihr Samengewicht auf das

Vielfache vermehren, dass nach der Natur der Pflanze und bei günstiger Beleuchtung, Temperatur u. s. w. die Gewichtsvermehrung der Trockensubstanz das Hundertfache des Samens erreichen und übersteigen kann, dass ferner die Pflanzen hierbei ihre normalen Formen entwickeln und endlich keimfähige Samen liefern können. Ich halte dafür, dass der Boden bei der Ernährung der Landpflanzen vermöge seiner Adhäsionskräfte begünstigend mitwirkt, dass aber der Boden auch für Landpflanzen keineswegs eine *conditio sine qua non* ist. In dieser Fassung ist der Gedanke der meinige, ich hoffe aber, dass er recht bald das Gemeingut aller Pflanzenphysiologen werden wird.

Nachschrift

von

A. Stoeckhardt.

Den vorstehenden Auseinandersetzungen des Dr. J. Sachs füge ich die Erklärung bei: dass ich die beregten Versuche des Dr. Sachs, zu deren Vornahme ich demselben ein besonderes Local meines Laboratoriums eingeräumt, beide Sommer (1859 und 1860) hindurch von Anfang bis zu Ende mit unausgesetzter Aufmerksamkeit verfolgt habe; dass von meinen Assistenten, namentlich Dr. Peters und Dr. Handtke, sich vielfach an diesen Versuchen betheiligt haben, und die ganzen Versuchszeiten hindurch in stetem Verkehr mit denselben und dem Dr. Sachs gewesen sind, und dass *wir* auf Grund unserer persönlichen Wahrnehmungen und eignen sachlichen Erfahrungen das unbegründete Urtheil des Dr. Knop über diese Versuche, welche er nie gesehen, mit aller Entschiedenheit zurückzuweisen uns gedrungen fühlen. Dass die Gründe, welche Dr. Knop zur Rechtfertigung der Art seines Auftretens gegen meinen ehrenhaften jungen Freund und Mitarbeiter Dr. Sachs anführt, das letztere in keiner Weise zu rechtfertigen vermögen, wird Jeder finden, der sich die Mühe nehmen will, das, was ich selbst in meinem

„chemischen Ackersmann" (1859, p. 28 u. 1860, p. 40 ff.) über die beregten Versuche veröffentlicht habe, mit den in den „Versuchsstationen" enthaltenen Sachs'schen und Knop'schen Aufsätzen zu vergleichen. Im 6. Hefte der letzteren, wie im 1. Heft des chemischen Ackersmanns pro 1861, sind die in noch höherem Grade gelungenen Versuche des Jahres 1860 nachzusehen.

Tharand, im Januar 1861.

XLV.

Notizen.

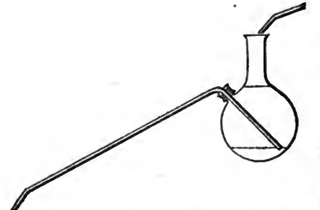
1) *Ueber einen Apparat zum Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter.*

Von

Dr. Ferdinand Bothe.

Die bisher bekannten derartigen Apparate erhalten ein constantes Niveau der Flüssigkeit auf dem Filter, sie fügen für jeden abfliessenden Tropfen einen neuen zu und bedingen so, zur nicht geringen Unbequemlichkeit des Arbeitenden, die Ansammlung beträchtlicher Flüssigkeitsmengen.

Der nachstehend beschriebene Apparat bringt diesen Uebelstand in Wegfall, und dürfte desshalb willkommen erscheinen.



Derselbe besteht, wie Figur zeigt, in einem mit Seitenöffnung versehenen Kolben, welcher durch eine Tropfflasche nach und nach gefüllt, durch einen zeitweilig wirkenden Heber schnell auf das Filter entleert wird. Das Spiel des letzteren beginnt, wenn die Oberfläche der

Flüssigkeit bis zur Kniehöhe desselben gestiegen ist, und findet sein Ende in dem Augenblicke, wo die Saugöffnung ausserhalb der Flüssigkeit zu liegen kommt. Entspricht nun die so ausfliessende Menge dem Inhalte des Filters, und ist die Zuflussöffnung mittelst eines Quetschhahnes so gestellt, dass die Flüssigkeit schneller vom Filter ab- als in das Hebergefäss eintropft, so ist eine Ueberfüllung des ersteren unmöglich: das Filter entleert sich vollständig, bleibt eine Zeit lang in diesem Zustande und füllt sich dann von Neuem.

Um die ausfliessende Flüssigkeitsmenge dem Inhalte des Filters anzupassen, bedarf es nur einer Drehung des Gefässes, weil bei verschiedener Stellung desselben der Verticalabstand der Maximal- und Minimalstellung des Flüssigkeitsniveau und damit die ausfliessende Menge wechselt. Durch eine unter das Hebergefäss gestellte Lampe lässt sich die Waschflüssigkeit unmittelbar vor dem Gebrauche nach Bedürfniss erwärmen.

Saarbrücken, 16. Februar 1861.

---

2) *Farblose Jodstärke.*

Duroy (*Compt. rend. LI*, 1031) hält die blaue lösliche Jodstärke der Officinen nicht für eine chemische Verbindung. Indem sie auf organische Körper wirke, entfärbe sie sich, aber hierbei gebe sie nur das im Ueberschuss vorhandene Jod ab, welches sie blau färbe. Ein neutrales Jodür erhielt der Verf. 1) indem er eine sehr verdünnte Lösung von blauem Jodür bis zur bleibenden Entfärbung sieden liess, hierbei verwandelt sich aber die Stärke theilweise in Glykose; 2) durch Zusammenbringen des löslichen blauen Jodürs mit gewaschener Bierhefe; nach eingetretener Entfärbung wird mit Wasser verdünnt und filtrirt; bei vorsichtiger Abdampfung der Flüssigkeit bleibt das farblose Jodür zurück, das durch Alkohol von dem zugleich gebildeten Zucker befreit wird. Das farblose Jodür ist unkrystallisirbar, gummiartig, süss, sehr löslich in

Wasser, unlöslich in Alkohol, durch Zusatz von Chlorwasser oder Salpetersäure wird es gebläut.

---

3) *Zinnchlorid als Lösungsmittel.*

Gerardin (*Compt. rend. LI*, 1097) macht darauf aufmerksam, dass das Zweifach-Chlorzinn in Bezug auf sein Lösungsvermögen grosse Aehnlichkeit mit dem Schwefelkohlenstoff hat. Es löst dieselben Körper wie dieser aber in kleineren Mengen. Bei seinem Siedepunkte löst es beträchtliche Mengen von oktaëdrischem Schwefel, Jod, gewöhnlichem Phosphor. Schwefel und Jod scheiden sich beim Erkalten in schönen Krystallen aus, Phosphor als flüssige Masse, die ohne zu krystallisiren erstarrt. Es löst den amorphen Schwefel nach längerem Sieden, beim Erkalten bilden sich oktaëdrische Krystalle. Der rothe Phosphor ist unlöslich darin. Brom und Schwefelkohlenstoff lösen sich in allen Verhältnissen. Silicium, Tellur, Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn, Metalloxyde und Chlormetalle sind unlöslich darin.

---

4) *Zur Geschichte des Isatins.*

Um über die noch unbekannte Molekularconstitution des Indigos einigen Aufschluss zu erhalten, hat A. W Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 279) das Isatin mit salpetriger Säure behandelt. Er erwartete, dass der Process auf analoge Art wie sonst durch Auswechselung von O_2 für HN vor sich gehen und dann wasserfreie Naphtalinsäure entstehen würde:

$$\underset{\text{Isatin.}}{C_{16}H_5NO_4} + O_2 - NH = \underset{\text{Naphtalinsäure.}}{C_{16}H_4O_6}.$$

Indess das Resultat war ein anderes.

Wenn feinzerriebenes Isatin unter seinem 10—20fachen Gewicht kalten Wassers mit gewaschener salpetriger Säure behandelt wurde, so löste es sich bald auf und die Lösung enthielt Salpetersäure und Nitrosalicylsäure. Wurde die

Lösung vor dem Eindampfen mit Alkali neutralisirt, so war das Resultat dasselbe; ebenso, wenn man während des Einleitens der salpetrigen Säure von Zeit zu Zeit kleine Stücken Marmor in die Flüssigkeit warf, um sofort die entstehende Salpetersäure zu binden. Wenn aber die Flüssigkeit ohne solche Vorsichtsmassregeln eingedampft wurde, so verwandelt sich Alles in Trinitrophenylsäure.

---

5) *Reactionen auf Cholesterin.*

Zu den beiden bisherigen characteristischen Reactionen des Cholesterins (Schwefelsäure allein und mit Jod) fügt H. Schiff noch zwei neue (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 313).

Wird eine sehr kleine Menge Chol. mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme verdampft, so bleibt ein gelber Fleck, der noch warm mit Ammoniak übergossen roth wird. Auch Kali und Natron erzeugen die rothe Farbe, aber nicht so schön. Erhitzt man zu stark, so färbt sich die Masse dunkelbraun. Die durch Ammoniak entstandene rothe Farbe verändert sich bei nachherigem Zusatz fixen Alkalis nicht wesentlich. Dass andere Substanzen wie Gummi, Stärke, Cellulose, Zucker, Benzoësäure keine ähnliche Erscheinung veranlassen, lehrten directe Versuche.

Die zweite Reaction bietet das Verhalten gegen Eisenchlorid und Salz- oder Schwefelsäure dar. Eine Mischung von 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung mit 2—3 Vol. concentrirter Salz- oder Schwefelsäure bringt, mit Chol. vorsichtig verdampft, eine violette Färbung hervor. An dieser nimmt keinen Theil weder dem Chol. noch anhängender Farbstoff, noch Taurin, noch Cholalsäure, noch Choloidinsäure, noch auch andere fetten Säuren. Statt des Eisenchlorids kann man sich aber mit gleichem Erfolg des Gold- oder Platinchlorids, auch des zweifach chromsauren Kalis und Salzsäure bedienen, nicht aber der Salzsäure unter Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali.

XLVI.
Untersuchungen über Didym, Lanthan, Cerit und Lanthanocerit.

Von

R. Hermann.

Die grossen Schwankungen in den Angaben der Chemiker in Betreff des Atomgewichts des Lanthans und der Zusammensetzung des Cerits, so wie der gänzliche Mangel einer brauchbaren Methode, um in Gemengen von Lanthanoxyd und Didymoxyd die einzelnen Bestandtheile quantitativ bestimmen zu können, veranlassten mich, in diesen Richtungen erneuerte Untersuchungen anzustellen.

1) Darstellung der Oxyde von Cer, Lanthan und Didym im reinen Zustande.

Die Oxyde der genannten Metalle werden gewöhnlich nach der Methode von Mosander durch verdünnte Salpetersäure und Krystallisiren der Sulphate von Lanthanoxyd und Didymoxyd geschieden. Die so dargestellten Substanzen sind aber noch nicht vollkommen rein.

Das nach der Behandlung der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure ungelöst bleibende Ceroxydoxydul wird am besten durch Lösen in Schwefelsäure, Vermischen der concentrirten Lösung mit viel Wasser und Erwärmen, wobei ganz reines basisch-schwefelsaures Ceroxydoxydul ausgeschieden wird, gereinigt.

Zur vollständigen Reinigung von Lanthanoxyd und Didymoxyd kann man sich mit gutem Erfolge des Umstandes bedienen, dass Lanthanoxyd eine stärkere Basis ist als Didymoxyd.

Man trenne daher zuerst beide Substanzen durch Krystallisation ihrer Sulphate. Diese Operation wird dadurch begünstigt, dass schwefelsaures Lanthanoxyd schwerer löslich ist als schwefelsaures Didymoxyd. Aus einer kalt bereiteten concentrirten Lösung beider Salze scheidet

sich beim Erwärmen zuerst schwefelsaures Lanthanoxyd ab, während das schwefelsaure Didymoxyd grösstentheils in Lösung bleibt. Diese Lösung verdunste man bei der Temperatur des Zimmers zur Trockne. Hierbei bildet sich ein Gemenge von Krystallen von schwefelsaurem Didymoxyd und schwefelsaurem Lanthanoxyd. Wenn man dasselbe mit kaltem Wasser übergiesst, so löst sich vorzugsweise das schwefelsaure Didymoxyd, während das schwefelsaure Lanthanoxyd, das im krystallisirten Zustande sehr schwer und langsam von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd gelöst wird, grösstentheils ungelöst bleibt. Diese Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd lasse man wieder zur Trockne verdunsten und löse das schwefelsaure Didymoxyd wieder in kaltem Wasser auf.

Diese Operation muss so oft wiederholt werden, als sich dabei noch schwefelsaures Lanthanoxyd abscheiden lässt. Man erhält endlich durch diese Krystallisationen ziemlich reines schwefelsaures Lanthanoxyd und schwefelsaures Didymoxyd.

Zur vollständigen Reinigung dieser Salze löse man dieselben in Wasser, fälle einen Theil der Lösung eines dieser Salze mit Ammoniak, wasche den Niederschlag aus, vermische den noch feuchten Niederschlag mit dem übrigen Theil der Lösung desselben Salzes und lasse das Gemisch in mässiger Wärme einige Tage unter häufigem Umrühren stehen.

Hat man zu dieser Operation unreines schwefelsaures Lanthanoxyd verwandt, so fällt das basisch-schwefelsaure Lanthanoxyd das in der Lösung noch vorhandene schwefelsaure Didymoxyd vollständig aus, und man hat in der Lösung nur noch reines schwefelsaures Lanthanoxyd, das man durch Verdunsten der Lösung krystallisiren kann.

Hat man dagegen zu vorstehender Operation unreines schwefelsaures Didymoxyd verwandt, so löst sich das in dem Niederschlage noch enthaltene basisch-schwefelsaure Lanthanoxyd vollständig in der Flüssigkeit und schlägt dagegen basisch-schwefelsaures Didymoxyd nieder. Nach einigen Tagen besteht der Bodensatz nur noch aus reinem

basisch-schwefelsauren Didymoxyd. Man sammle dasselbe auf einem Filter, wasche aus, löse es in Schwefelsäure und krystallisire.

2) Untersuchungen einiger Verbindungen des Didyms.

Die Verbindungen des Didyms wurden bereits von Mosander und in neuerer Zeit besonders ausführlich und genau von Marignac untersucht. Ich habe diesen Untersuchungen nur wenig beizufügen, werde aber, um einen vollständigeren Ueberblick zu erlangen, die von Marignac beobachteten Verbindungen des Didyms ebenfalls erwähnen.

Atomgewicht des Didyms.

Marignac fand das Atomgew. des Didyms zu 600,0.

Ich erhielt folgende Zahlen:

1) Durch Fällen von schwach geglühtem schwefelsauren Didymoxyd mit kleesaurem Ammoniak, und nach starkem Glühen des Oxalats wurden 58,14 p.C. Didymoxyd erhalten. Hiernach beträgt das Atomgew. des Didyms 594,46.

2) 100 Th. Didymchlorid gaben 42,795 Th. Chlor. Hiernach beträgt das Atomgew. des Didyms 592,54.

Als Mittel dieser beiden Versuche würde das Atomgewicht 593,5 betragen.

Didymoxyd.

1) Durch Fällen von schwefelsaurem Didymoxyd mit kleesaurem Ammoniak, Glühen des Oxalats unter Zutritt von Luft und hierauf folgendem starken Glühen des Superoxyds im bedeckten Tiegel. Weisse Stücke mit erdigem Bruch. Spec. Gew. 6,64.

2) Durch Glühen von Didymsuperoxyd in Wasserstoffgas. Weisse Stücke von der Textur des Superoxyds.

Das Didymoxyd besteht aus:

Di	593,5	85,58
O	100,0	14,42
	693,5	100,00

Didymsuperoxyd.

1) Durch Glühen von salpetersaurem Didymoxyd an der Luft. Seidenglänzende, schwammige Masse von brauner Farbe.

2) Durch Glühen von kleesaurem Didymoxyd an der Luft unter häufigem Umrühren. Kastanienbraunes Pulver.

In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht verändert das Didymsuperoxyd seine Farbe augenblicklich von braun in weiss, wobei Wasser gebildet wird. Umgekehrt wird das weisse Didymoxyd beim Erhitzen an der Luft augenblicklich braun.

Erhitzt man Didymsuperoxyd in einem bedeckten Platintiegel über der Weingeistlampe auf die Weise, dass der Tiegel tief in die Flamme eingesenkt und dadurch der Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert, dagegen der Eintritt von desoxydirenden Gasen der Flamme in den Tiegel bewirkt wird, so findet ebenfalls eine vollständige Reduction des Superoxyds zu weissem Oxyde statt. Löst man Didymsuperoxyd in Sauerstoffsäuren, so wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxyd reducirt.

Mit Salzsäure entwickelt das Didymsuperoxyd eine geringe Menge von Chlor.

Die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds lässt sich sehr genau ermitteln, wenn man eine abgewogene Menge desselben in einem verschlossenen Gefässe mit einer Lösung von Jodkalium in verdünnter Salzsäure übergiesst und damit bis zur vollständigen Lösung stehen lässt. Hierbei wird Jod frei, als Aequivalent des Sauerstoffs, welchen das Superoxyd mehr enthält als das Oxyd. Durch Titriren mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod von bekannter Stärke, lässt sich die Quantität dieses frei gewordenen Jods bestimmen. Auf diese Weise gaben 100 Th. Didymsuperoxyd 7,070 Th. Jod, welches 0,446 Th. Sauerstoff entspricht.

Hiernach kann die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds durch die Formel $Di_{32}O_{33}$ ausgedrückt werden. Dieselbe giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
32Di	= 18992,0	85,19	85,20
33O	= 3300,0	14,81	14,80
$Di_{32}O_{33}$	= 22292,0	100,00	100,00

Versuche, ein Didymsuperoxyd mit grösserem Sauerstoffgehalte darzustellen, gelangen mir ebenso wenig wie Marignac. Als man ein zuvor geschmolzenes Gemenge von salpetersaurem Didymoxyd mit salpetersaurem Kali in ein schmelzendes Gemisch von chlorsaurem Kali und Kalihydrat eintrug, erhielt man ein braunes Oxyd, das bei der Jodprobe genau so viel Jod gab, wie das durch Glühen des salpetersauren Didymoxyds dargestellte Superoxyd. Auch beim Behandeln von Didymsuperoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure blieb ein Oxyd ungelöst, von derselben Zusammensetzung, wie vor der Behandlung.

Didymsuperoxyd, sowie Didymoxyd lösen sich leicht und unter starker Erwärmung in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure auf und bilden mit diesen Säuren rosenrothe Lösungen, die von Phosphorsäure, Kleesäure und Kaliumeisencyanür weiss gefällt werden.

Mit Hülfe des Löthrohrs bilden die Oxyde des Didyms mit Borax, sowohl in der inneren wie in der äusseren Flamme, rosenroth gefärbte Gläser.

Vom Phosphorsalz werden die Oxyde des Didyms schwieriger gelöst als vom Borax. Dabei entsteht ein Glas, das leicht trübe wird, von einer weissen Ausscheidung. Doch zeigt dasselbe bei starker Sättigung ebenfalls eine deutliche rosenrothe Färbung. Die von Mosander erwähnte blaue Färbung habe ich nur bemerkt, wenn das Didymoxyd kobalthaltig war.

Schwefeldidym

bildet sich beim Glühen von Didymoxyd in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Hellbräunlichgrünes Pulver, mit Wasser und verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, und beim Erhitzen zu Oxyd und basisch-schwefelsaurem Salz verglimmend. (Marignac.)

Didymoxysulphür.

Durch Glühen von Didymoxyd mit Schwefelnatrium.

Beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt Di_2S als grauer Rückstand, der sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff löst. (Marignac.)

Didymoxydhydrat.

Lösungen von Didymsalzen geben mit Kali- und Natronhydrat einen schleimigen, durchscheinenden, blassbläulich-rosenrothen Niederschlag, der zu fleischrothen Stücken von Didymoxydhydrat austrocknet, das aber, auf diese Weise dargestellt, nicht frei von Kohlensäure erhalten werden kann.

Ammoniak schlägt aus Lösungen von Didymsalzen basische Salze nieder, die ebenfalls als aufgequollene durchscheinende Niederschläge von schwachbläulich-rosenrother Farbe erscheinen.

Chlordidymium.

Versetzt man eine Lösung von Didymoxyd in Salzsäure mit einer hinreichenden Menge von Salmiak, so entsteht ein Doppelsalz, das sich ohne Zersetzung zur Trockne bringen lässt. Erhitzt man dieses Doppelsalz in einem bedeckten Platintiegel bis zum Glühen, so entweicht der Salmiak und im Tiegel bleibt geschmolzenes Chlordidymium.

Dasselbe bildet eine rosenrothe Salzmasse von strahlig-krystallinischer Textur. Dasselbe besteht aus DiCl.

		Berechnet.	Gefunden.
Di	593,50	57,24	57,205
Cl	443,28	42,76	42,795
	1036,78	100,00	100,000

Beim Lösen des so dargestellten Chlordidymiums in Wasser bleibt gewöhnlich etwas Didymoxychlorid in Form von rosenrothen perlmutterglänzenden Blättchen ungelöst.

Das Chlordidymium zerfliesst an feuchter Luft und löst sich leicht in Alkohol.

Gewässertes Chlordidymium.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leicht in Salzsäure zu einer rosenroth gefärbten Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen bis zur Consistenz eines Syrups zu einer körnig-krystallinischen Salzmasse erstarrte.

Nach Marignac sind diese Krystalle monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination $\infty P . OP . (P\infty) . \infty P\ 78^0$; $OP : \infty P\ 92^0$; $(P\infty) : (P\infty)$ über $OP\ 67^0$. Zusammensetzung: $DiCl + 4\dot{H}$.

Didymoxychlorid.

Beim Erhitzen von gewässertem Chlordidymium entweicht, ausser Wasser, auch viel Salzsäure, wobei sich Didymoxychlorid als weisses in Wasser unlösliches und sogar in Salzsäure nur langsam und schwierig lösliches Pulver bildet.

Chlordidym-Quecksilberchlorid.

Durch Verdunsten einer Lösung von Chlordidym und Quecksilberchlorid. Licht-rosenrothe Würfel. Leicht in Wasser löslich aber nicht zerfliessend. $DiCl + 3HgCl + 8\dot{H}$. (Marignac.)

Bromsaures Didymoxyd.

Rosenrothe, luftbeständige, hexagonale Prismen. Combination: $\infty P . P . P : P\ 147^0\ 58'$ (Endkanten); $67^0\ 0'$ (Seitenkanten). Zusammensetzung: $\dot{D}i\dddot{B}r + 6\dot{H}$. (Marignac.)

Fluordidymium.

In Lösungen von Didymsalzen erzeugt Fluornatrium einen Niederschlag, der sich nur wenig in Salzsäure löst.

Kohlensaures Didymoxyd.

Durch Fällen von Didymsalzen mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak. Licht-rosenrothes Pulver, das im leeren Raume getrocknet aus $\dot{D}i\ddot{C} + 2\dot{H}$ besteht. Nach dem Trocknen bei 100^0 bleibt $2\dot{D}i\ddot{C} + \dot{H}$. (Marignac.)

Salpetersaures Didymoxyd.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leicht in Salpetersäure zu einer rosenroth gefärbten Flüssigkeit. Beim Eindampfen nimmt die syrupdicke Lösung eine Amethystfarbe an und erstarrt nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse, die an feuchter Luft zerfliesst und sich leicht in Alkohol löst. Durch Glühen an der Luft verwandelt sich $\dot{Di}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$ in Didymsuperoxyd.

Arseniksaures Didymoxyd.

Arseniksäure giebt mit Didymsalzen erst beim Kochen einen pulverförmigen Niederschlag. Arseniksaures Kali dagegen erzeugt schon in der Kälte einen schleimigen Niederschlag. Im leeren Raume getrocknet bestehen beide Niederschläge aus $\dot{Di}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{As}}_2 + 2\dot{\overline{H}}$. (Marignac.)

Phosphorsaures Didymoxyd.

Versetzt man eine kalte Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd mit ihrem Aequivalent Phosphorsäure, nämlich 1 At. Phosphorsäure auf 3 At. Didymoxyd, so wird $\frac{2}{3}$ des Didymoxyds als phosphorsaures Didymoxyd gefällt, während $\frac{1}{3}$ in der freien Säure gelöst bleibt. Das so gefällte phosphorsaure Didymoxyd bildet einen flockigen Niederschlag, der bei der Temperatur des Zimmers zu einem weissen Pulver von der Zusammensetzung $\dot{Di}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}_2 + 5\dot{\overline{H}}$ austrocknet. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{Di}$	2080,5	53,82	53,88
$2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	1784,6	46,18	46,12
$\dot{Di}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}_2$	3865,1	100,00	100,00

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{Di}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}_2$	3865,1	87,30	87,19
$5\dot{\overline{H}}$	562,5	12,70	12,81
$\dot{Di}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}_2 + 5\dot{\overline{H}}$	4427,6	100,00	100,00

Das in der freien Säure gelöst gebliebene phosphorsaure Didymoxyd wurde durch Ammoniak als ein durchscheinender kleisterähnlicher Niederschlag gefällt, der bei der Temperatur des Zimmers zu stark durchscheinenden Stücken mit schön rosenrother Farbe und muschligem Bruche austrocknet.

Durch Fällen einer heissen Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd mit Phosphorsäure erhielt **Marignac** pulverförmiges, weisses, phosphorsaures Didymoxyd von der Zusammensetzung $\dot{D}i_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+2\dot{H}$.

Schwefligsaures Didymoxyd.

Didymoxyd löst sich in wässriger schwefliger Säure zu einer rosenrothen Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen ein voluminöser Niederschlag abscheidet, der sich aber beim Erkalten wieder löst, wenn die Flüssigkeit noch überschüssige schweflige Säure enthält. Das schwefligsaure Didymoxyd besteht, nach dem Trocknen im leeren Raume, aus $\dot{D}i\ddot{S}+2\dot{H}$. (**Marignac.**)

Basisch-schwefelsaures Didymoxyd.

Durch Fällen von schwefelsaurem Didymoxyd mit überschüssigem Ammoniak. Licht-bläulich-rosenrother, durchscheinender Niederschlag, der bei der Temperatur des Zimmers zu Stücken mit erdigem Bruch und rosenrother Farbe austrocknet. Die Verbindung war $\dot{D}i_3\dddot{S}+8\dot{H}$.

Schwefelsaures Didymoxyd.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leicht in Schwefelsäure zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf. Beim Verdunsten, gleich viel, ob bei der Temperatur des Zimmers oder in der Wärme, bilden sich dunkelrosenrothe, körnige Krystalle von wasserhaltigem schwefelsauren Didymoxyd. Die Form dieser Krystalle ist nach **Marignac** monoklinoëdrisch.

C 61° 52′. a : b : c = 2,9686 : 1 : 2,0065. Combination: P . ½P . —½P . 3P . P∞ . —P∞ . ∞P∞ . OP.

Die Zusammensetzung des Salzes habe ich ganz gleich wie **Marignac** gefunden. Sie entspricht nämlich der ungewöhnlichen Formel $3\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{S}}+8\dot{\mathrm{H}}$.

Das Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\mathrm{Di}}$	693,5	58,106	58,14
$\dddot{\mathrm{S}}$	500,0	41,894	41,86
$\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{S}}$	1193,5	100,000	100,00

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{\mathrm{Di}}$	3580,5	79,92	79,91
$8\dot{\mathrm{H}}$	900,0	20,08	20,09
$3\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{S}}+8\dot{\mathrm{H}}$	4480,5	100,00	100,00

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali.

Auflösungen von Didymsalzen geben mit schwefelsaurem Kali einen rosenrothen körnigen Niederschlag, der im wasserfreien Zustande nach **Marignac** aus $3\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ besteht, in seiner Zusammensetzung aber wohl eben so schwanken dürfte, wie die ähnlichen Doppelsalze des Ceroxyduls und Lanthanoxyds.

Kleesaures Didymoxyd.

Kleesäure und kleesaures Ammoniak bewirken in Lösungen von Didymsalzen anfänglich einen käseartigen Niederschlag, der aber bald zu einem krystallinischen, licht-rosenrothen Pulver zusammenfällt. Bei 15° getrocknet besteht die Verbindung aus $\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{C}}+4\dot{\mathrm{H}}$, bei 100° getrocknet dagegen aus $\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{C}}+\dot{\mathrm{H}}$.

Erstere Verbindung gab:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\mathrm{Di}}$	693,5	43,52	43,31
$\dddot{\mathrm{C}}$	450,0	56,48	56,69
$4\dot{\mathrm{H}}$	450,0		
$\dot{\mathrm{Di}}\dddot{\mathrm{C}}+4\dot{\mathrm{H}}$	1593,5	100,00	100,00

3) Untersuchungen einiger Verbindungen des Lanthans.

Atomgewicht des Lanthans.

Vor längerer Zeit habe ich Untersuchungen über Lanthan angestellt, und dabei als Atomgewicht desselben die Zahl 600,0 erhalten. Das damals von mir untersuchte Lanthan war aber noch nicht ganz rein, wesshalb diese Zahl zu hoch erhalten wurde.

Ausserdem besitzen wir folgende Angaben über das Atomgewicht des Lanthans:

Otto	451,0
Choubine	451,88
Rammelsberg	554,8
Holzmann	576,3
	578,7
	580,0
Mosander	580,0 (ungefähr)
Czudnowicz	584,6
Marignac	588,0

Was die von Otto und Choubine erhaltenen Zahlen anbelangt, so sind sie offenbar unrichtig. Solche Zahlen erhält man, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Lanthanoxyd durch Barytsalze fällt und das Atomgewicht nach dem Gewichte des erhaltenen Schwerspaths berechnet. Dabei bildet sich aber ein sehr schwer lösliches Doppelsalz, welches das Gewicht des Schwerspaths erhöht, wodurch dann das Atomgewicht des Lanthans viel zu niedrig ausfällt.

Derselbe Umstand hat auch einen störenden Einfluss auf die von Marignac erhaltene Zahl ausgeübt, wie Marignac später selbst erkannt hat. Derselbe fand nämlich das Atomgewicht des Lanthans durch Ausfällen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit abgewogenen Mengen von Chlorbaryum und Zurückwiegen des unzersetzt gebliebenen Barytsalzes. Hierbei wurde zu viel nicht ausgefällter Baryt erhalten.

Es bleiben also nur noch die Zahlen von Rammelsberg, Holzmann, Mosander und Czudnowicz übrig, die zwischen 554,8 und 584,6 schwanken.

Ich habe neuerdings das Atomgewicht des Lanthans durch die Analysen des kohlensauren und schwefelsauren Lanthanoxyds und des Chlorlanthans zu bestimmen gesucht.

Das kohlensaure Lanthanoxyd wurde durch Fällen von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einfach-kohlensaurem Natron bereitet und bei 100° getrocknet. Die Analyse wurde durch Messen der durch Schwefelsäure über Quecksilber ausgetriebenen Kohlensäure und Wägen des nach starkem Glühen im verschlossenen Tiegel zurückbleibenden Lanthanoxyds bewirkt. Man erhielt auf diese Weise aus 100 Theilen kohlensaurem Lanthanoxyd:

Lanthanoxyd	68,47
Kohlensäure	27,67
Wasser	3,86
	100,00

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Lanthans 580,4.

Das schwefelsaure Lanthanoxyd wurde untersucht, indem abgewogene Mengen von schwach geglühtem schwefelsauren Lanthanoxyd durch kleesaures Ammoniak gefällt und das Oxalat einer starken Glühhitze ausgesetzt wurde. Man erhielt dabei aus 100 Th. schwefelsaurem Lanthanoxyd:

a) 57,690 Lanthanoxyd.
b) 57,663 „
c) 57,610 „

Das Atomgewicht des Lanthans beträgt demnach:

a) 581,8
b) 580,9
c) 579,5

Also im Mittel 580,7.

Das Chlorlanthan wurde abgewogen, etwas bei der Auflösung in Wasser ungelöst gebliebenes Oxychlorid vom Gewichte des Chlorlanthans abgezogen und hierauf mit salpetersaurem Silber ausgefällt. Man erhielt aus 100 Th.

Chlorlanthan 43,30 Th. Chlor. Hiernach beträgt das Atomgewicht des Lanthans 580,4.

Das Atomgewicht des Lanthans beträgt also:

aus dem Carbonate	580,4
aus dem Sulphate	580,7
aus dem Chloride	580,4.

Im Mittel also 580,5.

Lanthanoxyd.

Lanthanoxyd wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem, kleesauren oder salpetersauren Lauthanoxyd, zuerst unter Zutritt von Luft und hierauf unter Einwirkung von reducirenden Gasen, gleichviel, ob man dazu die Gase der Lampenflamme, wie diess beim Didymsuperoxyd angegeben wurde, oder Wasserstoffgas anwendet. Weisse Stücke von der Textur des reducirten Superoxyds.

Spec. Gew. des aus Oxalat reducirten Oxyds 5,94.

Das Lanthanoxyd besteht aus:

		Berechnet.
Lanthan	580,5	85,31
Sauerstoff	100,0	14,69
$\dot{L}n$	680,5	100,00

Lanthansuperoxyd.

Das Lanthan bildet ebenso wie das Didym ein Superoxyd. Dasselbe wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem oder kleesaurem Lanthanoxyd unter Zutritt von Luft. Das so dargestellte Superoxyd bildet lachsfarbene Stücke mit erdigem Bruche.

Ausserdem entsteht Lanthansuperoxyd beim Glühen von salpetersaurem Lanthanoxyd unter Zutritt von Luft. So dargestellt bildet es eine seidenglänzende schwammige Masse von bräunlich-grauer Farbe, die aber beim Zerreiben ebenfalls ein lachsfarbenes Pulver giebt.

Das Lanthansuperoxyd löst sich beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas auf.

Mit Salzsäure entbindet dasselbe eine geringe Menge von Chlor.

Wenn man abgewogene Mengen von Lanthansuperoxyd in einem verschlossenen Gefässe mit einer Auflösung von Jodkalium in verdünnter Salzsäure übergiesst, so löst sich dasselbe unter Abscheidung von Jod auf, dessen Menge durch Titriren mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod genau bestimmt werden kann. 100 Th. Lanthansuperoxyd geben auf diese Weise behandelt 3,873 Th. Jod. Dieselben entsprechen 0,244 Th. Sauerstoff, welche 100 Th. Lanthansuperoxyd mehr enthalten als Lanthanoxyd. Das Lanthansuperoxyd besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
64Ln	37152,0	85,09	85,10
65O	6500,0	14,91	14,90
$Ln_{64}O_{65}$	43652,0	100,00	100,00

Das Lanthanoxyd sowohl wie das Lanthansuperoxyd lösen sich leicht und unter starker Erwärmung in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure zu farblosen Flüssigkeiten auf. Diese Lösungen werden durch Phosphorsäure, Kleesäure und Kaliumeisencyanür weiss gefällt.

Mit Hülfe des Löthrohrs geben die Oxyde des Lanthans mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser. Letzteres wird leicht trübe, von einer weissen Ausscheidung.

Lanthanoxydhydrat.

Lanthanoxyd hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und zieht dasselbe gemeinschaftlich mit Kohlensäure aus der Luft an. In Berührung mit Wasser, besonders schnell beim Erwärmen, verwandelt sich das Lanthanoxyd in Hydrat.

Dasselbe bildet ein zartes, weisses Pulver, ganz ähnlich dem Kalkhydrat. Ebenso entsteht Lanthanoxydhydrat durch Fällen von Lösungen von Lanthansalzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat. Dabei erscheint es als ein aufgequollener durchscheinender Niederschlag, der aber rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Ammoniak giebt mit Lösungen von Lanthansalzen kein Hydrat, sondern basische Verbindungen.

Schwefellanthan.

Lanthanoxyd in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff geglüht, giebt Schwefellanthan. Dasselbe erscheint als eine gelbliche Masse, die durch Einwirkung von Wasser in Lanthanoxydhydrat und Schwefelwasserstoff zerfällt (Mosander).

Chlorlanthan.

Wenn man eine Lösung von Lanthanoxyd in Salzsäure mit Salmiak versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und den Salmiak durch Glühen in einem bedeckten Platintiegel verjagt, so bleibt Chlorlanthan in Form einer geschmolzenen Salzmasse von strahlig-krystallinischem Gefüge zurück. Das Chlorlanthan zerfliesst an feuchter Luft und löst sich leicht in Alkohol.

Dasselbe bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
Ln	580,50	56,71	56,70
Cl	443,28	43,29	43,30
LnCl	1023,78	100,00	100,00

4fach gewässertes Chlorlanthan.

Lanthanoxyd und Lanthansuperoxyd lösen sich leicht in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Lässt man dieselbe bis zur Syrupconsistenz verdunsten, so erstarrt sie über Schwefelsäure zu einer strahligen Salzmasse von $LnCl + 4\dot{H}$.

Lanthanoxychlorid.

Wird das gewässerte Lanthanchlorid unter Einwirkung von feuchter Luft erhitzt, so verwandelt sich dasselbe unter Verlust von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Lanthanchlorid und Lanthanoxychlorid, welches letztere beim Lösen des Lanthanchlorids in Wasser als ein weisses Pulver zurückbleibt.

Das Lanthanoxychlorid ist unlöslich in Wasser und wird sogar von Salzsäure und Salpetersäure nur schwierig und langsam gelöst. Im wasserfreien Zustande bestand dasselbe aus $\dot{L}n_3LnCl$. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{L}n$	2041,50	66,60	67,29
1Ln	580,50	18,94	18,47
1Cl	443,28	14,46	14,24
$\dot{L}n_3LnCl$	3065,28	100,00	100,00

Chlorlanthan-Quecksilberchlorid.

Durch Verdunsten einer Lösung von Chlorlanthan und Quecksilberchlorid. Farblose Würfel, leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfliessend. Besteht aus LnCl + 3HgCl + $8\dot{H}$. (Marignac.)

Fluorlanthan.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd giebt mit Fluornatrium einen flockigen weissen Niederschlag, der sich nur wenig in Salzsäure löst.

$\frac{1}{3}$ *gewässertes kohlensaures Lanthanoxyd.*

Durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einfach-kohlensaurem Natron entsteht ein aufgequollener durchscheinender Niederschlag, der, bei schnellem Trocknen bei 100°, weisse Stücke mit erdigem Bruch bildet. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $3\dot{L}n\ddot{C} + \dot{H}$. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{L}n$	2041,5	68,52	68,47
$3\ddot{C}$	825,0	27,77	27,67
$1\dot{H}$	112,5	3,71	3,86
$3\dot{L}n\ddot{C} + \dot{H}$	2979,0	100,00	100,00

$2\frac{1}{2}$*fach gewässertes kohlensaures Lanthanoxyd.*

Durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einfach- oder doppelt-kohlensaurem Natron bildet sich ein aufgequollener weisser Niederschlag, der beim langsamen Trocknen bei der Temperatur des Zimmers allmählich eine krystallinische Textur annimmt und sich in zarte, seidenglänzende, talkähnliche Schuppen verwandelt. Diese Verbindung ist $2\dot{L}n\ddot{C} + 5\dot{H}$. Sie bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{L}n$	1361,0	55,02	54,00
$2\ddot{C}$	550,0	22,23	22,52
$5\dot{H}$	562,5	22,75	23,48
$2\dot{L}n\ddot{C}+5\dot{H}$	2473,5	100,00	100,00

Jodsaures Lanthanoxyd.

Durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit Jodsäure. Weisses Pulver, das sich nur schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Leicht löslich in Salzsäure. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung setzt sich die Verbindung in weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen ab. Besteht aus $\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}+\dot{H}$ (Holzmann).

Bromsaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen von bromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Lanthanoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Hexagonale Prismen. Besteht aus $\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+5\dot{H}$ (Rammelsberg).

Phosphorsaures Lanthanoxyd.

Wenn man eine kalte Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit ihrem Aequivalent Phosphorsäure versetzt, so wird das Lanthanoxyd theilweis als ein flockiger Niederschlag gefällt, der zu einem weissen Pulver austrocknet, das im wasserfreien Zustande aus $\dot{L}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$ besteht. Es gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{L}n$	2041,5	53,35	53,50
$2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1784,6	46,65	46,50
$\dot{L}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2$	3826,1	100,00	100,00

Wenn man dagegen die Auflösung des schwefelsauren Lanthanoxyds zuvor erwärmt und hierauf nach und nach Phosphorsäure zusetzt, so bildet sich ein weisser, pulverförmiger Niederschlag, der im wasserfreien Zustande aus $\dot{L}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ bestand.

Salpetersaures Lanthanoxyd.

Lanthanoxyd löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim schnellen Eindampfen zu einer firnissähnlichen Masse eintrocknet, die an feuchter Luft zerfliesst und sich leicht in Alkohol löst. Ueberlässt man dagegen die syrupdicke Lösung des salpetersauren Lanthanoxyds über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt sie zu einer strahligen Salzmasse, die aus $\dot{L}n\dddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$ besteht. Dieselbe gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n\dddot{\bar{N}}$	1355,5	92,34	92,92
$\dot{\bar{H}}$	112,5	7,66	7,08
$\dot{L}n\dddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$	1468,0	100,00	100,00

Das wasserfreie Salz hinterliess nach dem Glühen 50,015 Lanthanoxyd. Es bestand daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n$	680,5	50,20	50,015
$\dddot{\bar{N}}$	675,0	49,80	49,985
$\dot{L}n\dddot{\bar{N}}$	1355,5	100,00	100,000

Doppelsalz aus salpetersaurem Lanthanoxyd und salpetersaurer Magnesia.

Durch Auflösen gleicher Aequivalente von Lanthanoxyd und Magnesia in Salpetersäure und Krystallisiren über Schwefelsäure. Weisse glänzende Rhomboëder, die an feuchter Luft zerfliessen. Axenverhältniss = 0,7724 : 1 (Carius). Zusammensetzung: $\dot{L}n\dddot{\bar{N}} + \dot{M}g\dddot{\bar{N}} + 8\dot{\bar{H}}$ (Holzmann).

Basisch-schwefelsaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit überschüssigem Ammoniak entsteht ein milchweisser, durchscheinender Niederschlag, der zu kreideähnlichen Stücken austrocknet. Der Niederschlag war ein Gemenge und bestand aus:

Lanthanoxyd	66,24
Schwefelsäure	14,09
Wasser	19,67
	100,00

Einfach-schwefelsaures Lanthanoxyd.

Es dürfte sehr schwierig sein, durch blosses Krystallisiren ein vollkommen didymfreies schwefelsaures Lanthanoxyd zu erhalten, da die so dargestellten Krystalle stets eine schwache rosenrothe Färbung hatten, die besonders deutlich hervortrat, so lange die Krystalle noch feucht waren. Ganz farbloses schwefelsaures Lanthanoxyd lässt sich dagegen darstellen, wenn man eine Lösung solcher Krystalle mit frisch durch Ammoniak gefälltem und gut ausgewaschenem basisch-schwefelsauren Lanthanoxyd vermischt und das Gemenge einige Tage bei mässiger Wärme stehen lässt. Dabei wird alles Didymoxyd abgeschieden und man erhält eine Lösung, die beim Verdunsten farblose Krystalle von schwefelsaurem Lanthanoxyd hinterlässt. Das wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd ist leicht löslich in kaltem Wasser. Wenn man aber eine concentrirte Lösung des Salzes erwärmt, so wird 3fach-gewässertes schwefelsaures Lanthanoxyd abgeschieden, das manchmal amorphe, kugelförmige, andermale wollähnliche Aggregate, gewöhnlich aber sternförmig gruppirte, zarte Prismen bildet. Diese Erscheinungen haben grosse Aehnlichkeit mit denen, welche man beim Erwärmen von concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde beobachtet. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sie einige Chemiker zu der Meinung veranlasst haben, dass in dem Monazit und dem Pyrochlor von Miask, die viel Lanthanoxyd enthalten, Thonerde vorkommen solle.

Was die Krystallform des schwefelsauren Lanthanoxyds anbelangt, so sind die Meinungen noch getheilt. Marignac hält sie für rhombisch, $a : b : c = 0{,}5832 : 1 : 0{,}4265$. ∞P 119° 30′. Schabus dagegen, und in neuester Zeit auch Descloizeaux, halten sie für hexagonal. Das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd besteht aus $\dot{L}n\dddot{S} + 3\dot{H}$. Ich erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n\dddot{S}$	1518,0	77,77	77,78
$3\dot{H}$	337,5	22,23	22,22
$\dot{L}n\dddot{S} + 3\dot{H}$	1855,5	100,00	100,00

Das wasserfreie Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\text{Ln}}$	680,5	57,64	57,654
$\dddot{\text{S}}$	500,0	42,36	42,346
$\dot{\text{Ln}}\dddot{\text{S}}$	1180,5	100,00	100,000

Doppelsalz aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Kali.

Lösungen von Lanthansalzen geben mit schwefelsaurem Lanthanoxyd einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der unlöslich ist in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Die Zusammensetzung des wasserfreien Doppelsalzes nähert sich der Formel $\dot{\text{Ln}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$.

Kleesaures Lanthanoxyd.

Kleesäure und kleesaures Ammoniak bewirken in Lösungen von Lanthansalzen einen weissen Niederschlag, der zu kreideähnlichen Stücken austrocknet. Das bei der Temperatur des Zimmers getrocknete kleesaure Lanthanoxyd enthält eine schwankende Menge von Wasser. Bei 100° getrocknet wird das kleesaure Lanthanoxyd wasserfrei und bestand in diesem Zustande aus:

		Berechnet.
$\dot{\text{Ln}}$	680,5	60,19
$\dddot{\text{C}}$	450,0	39,81
	1130,5	100,00

4) Ueber quantitative Bestimmung von Didymoxyd und Lanthanoxyd in Gemengen beider Substanzen.

Die Methode der quantitativen Bestimmung von Didymoxyd und Lanthanoxyd in Gemengen beider Substanzen beruht auf der Bestimmung der verschiedenen Mengen von Jod, welche ihre Superoxyde bei ihrer Lösung in einem Gemenge von Salzsäure und Jodkalium frei machen.

100 Th. Didymsuperoxyd entbinden nämlich 7,070 Th. Jod, während 100 Th. Lanthanoxyd nur 3,873 Th. Jod frei machen. Obgleich diese Differenz nicht sehr bedeutend

ist, so giebt diese Methode doch ganz scharfe Resultate, weil die Zusammensetzung dieser Superoxyde, wenn sie durch Glühen der Nitrate unter Zutritt von atmosphärischer Luft dargestellt wurden, sehr constant ist, und weil die Reaction von Jod gegen Amylonlösung sehr empfindlich ist.

Man scheide also die zur Cergruppe gehörenden Oxyde aus der Lösung der Mineralien, in denen sie enthalten sind, durch schwefelsaures Kali ab, erzeuge aus ihnen Nitrate und glühe dieselben. Hierauf entferne man das Ceroxydoxydul durch wiederholtes Behandeln der so erhaltenen Oxyde mit stark verdünnter Salpetersäure. Die von dem Cer befreiten Oxyde des Lanthans und Didyms verwandle man wieder in Nitrate und setze dieselben in einer offenen Platinschale einer schwachen Glühhitze aus. Es entstehen dabei schwammige Stücke, die man zerreiben und wiederholt unter fleissigem Umrühren glühen muss, um sicher zu sein, dass die Salpetersäure vollständig verjagt wurde. Hierauf wiege man eine nicht zu geringe Menge dieser Superoxyde, nicht unter 30 Grm. ab, schütte sie in eine geräumige Flasche mit eingeriebenem Glaspfropfen und übergiesse sie in derselben mit einer zur vollständigen Lösung der Oxyde ausreichenden Quantität stark verdünnter Salzsäure, in der man ein den angewandten Oxyden gleiches Gewicht Jodkalium gelöst hat, verschliesse die Flasche und lasse die Mischung unter häufigem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung der Oxyde stehen. Hierbei bildet sich eine von Jod gelb gefärbte Lösung, die nun auf bekannte Weise mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod titrirt wird.

100 Th. eines aus Lanthanocerit dargestellten Gemenges der Superoxyde von Didym und Lanthan gaben auf diese Weise behandelt 5,557 Th. Jod; sie bestanden daher aus:

Didymsuperoxyd	52,5	Theile.
Lanthansuperoxyd	47,5	„
	100,0	Theile.

5) Ueber Cerit und Lanthanocerit.

Mit dem Namen Cerit wurden bisher zwei verschiedene Mineralien bezeichnet, die sich zwar durch ihre äusseren Eigenschaften nicht von einander unterscheiden lassen, die aber eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben. Das eine dieser Mineralien, nämlich der ächte Cerit, erleidet beim Glühen nur einen Gewichtsverlust von 5—6 p.C., entwickelt beim Lösen in Salzsäure eine sehr geringe Menge von Kohlensäure, enthält nur 7—8 p.C. Lanthan- und Didymoxyd, dagegen eine grosse Menge von Ceroxydul, nämlich 58—64 p.C.

Das andere Mineral, welches ich *Lanthanocerit* nennen werde, erleidet beim Glühen einen viel bedeutenderen Gewichtsverlust, nämlich 10—12 p.C., welcher aus Wasser und Kohlensäure besteht. Das ungeglühte Mineral entwickelt beim Lösen in Salzsäure eine beträchtliche Menge von Kohlensäure und enthält viel mehr Lanthanoxyd (34 statt 7—8 p.C.), und viel weniger Ceroxydul (26 statt 58—64 p.C.) als der Cerit.

Vom ächten Cerit besitzen wir bereits genaue Analysen von Rammelsberg und Kjerulf. Kürzlich ist mir dieses Mineral ebenfalls unter die Hände gekommen, wesshalb ich es näher untersucht habe.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Sauerstoff.		Gef. Prop.	Angen. Prop.
Kieselerde	21,346	11,08		1,01	1,00
Ceroxydul	60,987	9,03			
Lanthanoxyd	3,514	0,51			
Didymoxyd	3,905	0,56	10,91	1	1
Eisenoxydul	1,457	0,32			
Kalk	1,649	0,49			
Wasser	6,310	5,61		0,50	0,50
Kohlensäure	0,832				
	100,000				

Nach Rammelsberg und Kjerulf besteht der Cerit aus:

	Kjerulf.	Rammelsberg.
Kieselerde	21,30	19,18
Ceroxydul	58,50	64,55
Lanthanoxyd / Didymoxyd	8,47	7,28
Eisenoxydul	4,98	1,54
Kalk	1,23	1,31
Wasser	5,52	5,71
	100,00	100,00

Alle diese Analysen ergeben für den Cerit die einfache Formel $\dot{R}_2\ddot{Si} + \dot{H}$, wozu bei der von mir untersuchten Probe noch eine geringe Menge Kohlensäure kommt, welche die Basen des Minerals aus der Luft angezogen hatten.

Den Lanthanocerit habe ich bereits vor längerer Zeit unter dem Namen von Cerit untersucht. Es blieb daher nur noch übrig, nachträglich die gegenseitigen Proportionen von Lanthanoxyd und Didymoxyd zu bestimmen. Hiernach besteht das Mineral aus:

		Sauerstoff.		Gef. Prop.	Angen. Prop.
Kieselerde	16,06	8,34		8,36	8
Thonerde	1,68	0,78	11,95	12	12
Ceroxydul	26,55	3,93			
Lanthanoxyd	16,33	2,40			
Didymoxyd	18,05	2,60			
Manganoxydul	0,27	0,06			
Eisenoxydul	3,17	0,70			
Kalk	3,56	1,00			
Magnesia	1,25	0,48			
Kohlensäure	4,62	3,80		3,81	4
Wasser	8,10	7,20		7,22	7
Kupferoxyd / Kobaltoxyd	Spuren				
	99,64				

(Die Sauerstoffwerte von Thonerde bis Magnesia sind durch eine Klammer zu 11,95 zusammengefasst.)

Das Lanthanocerit ist also: $4(\dot{R}_2\ddot{Si} + \dot{H}) + (2\dot{R}_2\ddot{C} + 3\dot{H})$.

Das Mineral wäre also eine Verbindung von Cerit mit einem basischen Carbonate von Lanthanoxyd und Didymoxyd, das in der Mitte steht zwischen dem amerikanischen Lanthanite $= \dot{R}\ddot{C} + 3\dot{H}$ und dem schwedischen Lanthanite $= \dot{R}_3\ddot{C} + 3\dot{H}$.

Die von Vauquelin und Hisinger als Cerit untersuchten Mineralien hatten offenbar eine dem Lanthanocerite ähnliche Zusammensetzung, nur musste man an-

nehmen, dass der von diesen Chemikern beobachtete grosse Glühverlust nicht allein aus Wasser, sondern aus Wasser und Kohlensäure bestand.

Dieselben erhielten nämlich:

	Vauquelin.	Hisinger.
Kieselsäure	17,00	18,00
Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd	67,00	68,59
Eisenoxydul	1,80	1,80
Kalk	2,00	1,21
Glühverlust	12,00	9,00
	99,80	99,24

XLVII.
Zur Geschichte der Wolframchloride.

Von

C. W. Blomstrand.

(In der Versammlung der Scandinavischen Naturforscher in Kopenhagen 1860 den Hauptzügen nach mitgetheilt.)

Es möchten bei wenigen unorganischen Verbindungen die Untersuchungen der verschiedenen Chemiker zu so abweichenden Resultaten geführt haben, wie es bei den Wolframchloriden der Fall gewesen ist.

Die Anzahl dieser Verbindungen ist sehr beschränkt (in gewöhnlichen Fällen bilden sich nur drei Wolframchloride, während das Molybdän bei entsprechender Behandlung sieben verschiedene chlorhaltige Verbindungen entstehen lässt); eine jede von ihnen lässt sich bei einiger Uebung ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge darstellen; die Analyse endlich geht ganz bequem von Statten, indem überhaupt die einfache Zersetzung durch Wasse zur Trennung genügt.

Es wären die widersprechenden Angaben der Verf. schwierig zu erklären, wenn nicht die allerdings sehr nahe

liegende Voraussetzung einer entsprechenden Zusammensetzung der Chloride und der Sauerstoffverbindungen von Anfang an zu irrigen Schlüssen geführt hätte, und bis zuletzt der genaueren Untersuchung hinderlich in den Weg getreten wäre

Eine kurze Darlegung der wichtigeren geschichtlichen Data möchte diese Annahme genügend bestätigen.

Die drei bis jetzt bekannten Wolframchloride wurden zuerst von Wöhler 1824 dargestellt*). Ohne die atomistische Zusammensetzung durch vollständige Analysen festzustellen, indem er sich nur so weit darüber äusserte, wie es die Zersetzungserscheinungen bei Behandlung mit Wasser zu gestatten schienen, lehrte er doch die Eigenschaften, wie sie überhaupt noch jetzt angenommen werden, sowie die vorzüglichsten Darstellungsmethoden kennen. Beim Hinüberleiten von Chlor über Wolframoxyd wurde ein gelbweisses Sublimat erhalten, das sich mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Wolframsäure zersetzte und also als „*Chlorwolfram im maximo*" WCl_3 angenommen wurde. Wenn derselben Einwirkung metallisches Wolfram ausgesetzt wurde, entstand ein entweder in feinen, dunkelrothen Nadeln oder gewöhnlich als geschmolzene, zinnoberähnliche Masse auftretender Körper, der mit Wasser bald violett wurde und sich allmählich völlig in Salzsäure und ein violettbraunes Oxyd zersetzte; somit das dem Oxyde entsprechende Chlorid (*Chlorwolfram im minimo* WCl_2) sein musste. Schliesslich bei Anwendung von Schwefelwolfram oder in geringer Menge bei Darstellung der höchsten Chlorverbindung ergab sich als Product eine leichtflüchtige Substanz, die beim Sublimiren sowohl als beim Erstarren nach der Schmelzung in schön rothen, durchsichtigen Nadeln anschoss. Weil auch hier, wie bei der erstgenannten Verbindung die Zersetzung durch Wasser unter Abscheidung von Wolframsäure vor sich ging, und also die nöthigen Anhaltepunkte auf der Sauerstoffseite gänzlich fehlten, wurde über die Zusammensetzung der Verbindung keine Vermuthung ausgeprochen.

---

*) *Svenska Vet. Ak. Handl. 1824. 99.* Pogg. Ann. XI, 345.

Die vollständigere Untersuchung der Wolframchloride wurde 1835 von Malaguti vorgenommen, „um an die Stelle von Hypothesen Thatsachen zu setzen, und zum wenigsten zu beweisen, dass die Wissenschaft, ganz abgesehen von der Erfahrung, bisweilen Resultate voraussehen kann“*).

Die sämmtlichen Wolframchloride von Wöhler wurden der Analyse unterworfen, indem aus der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Menge Wolframsäure das Wolfram bestimmt wurde, das Chlor aber nur aus dem Gewichtsunterschied. Die niedrigste und höchste Chlorverbindung wurde genau so zusammengesetzt gefunden, wie es Wöhler vermuthet hatte. Das Mittel von 3 Analysen gab für das *Chlorid* 57,61 statt 57,20 (nach damals angenommenen Atomgewichten), für das *Superchlorid* 46,72 statt 47,11. Die dritte Verbindung ergab sich als ein *intermediäres Chlorid* W_2Cl_5 (gefunden 51,61 und 51,42, berechnet 51,67), also ihrer Zusammensetzung nach dem sehr gelegentlich entdeckten blauen Oxyde analog. Nach vergeblichen Versuchen, die Ursachen der auffallenden Anomalie einer solchen Zusammensetzung bei der schon erwähnten Zersetzung durch Wasser (unter augenblicklicher Bildung von WO_3) auszufinden, wird die Erklärung dieser Erscheinung anderen Chemikern überlassen. Die vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Chlor- und Sauerstoffverbindungen war jedenfalls gewonnen:

$$WO_2, W_2O_5, WO_3$$
$$WCl_2, W_2Cl_5, WCl_3.$$

Veranlasst durch die Beobachtung, dass das „Wolframchlorid im maximo“ bei starker Erhitzung in Wolframsäure und rothes Chlorid zerfällt, lieferte H. Rose einige Jahre

*) „Ueber die Existenz eines intermediären Wolframoxydes und Wolframchlorürs etc.“ *Ann. de Chim. et de Phys. 1835. T. 60.* Dies. Journ. VIII, 179.

Ich kann nicht umhin, ein in der neuesten Zeit über diese Arbeit gefälltes Urtheil (A. Riche, cit. Abh.) anzuführen: *„J'y ai puisé d'excellents renseignements. Toutes les analyses ont été faites avec les soins les plus scrupuleux et sont d'une exactitude parfaite.“*

später*) den bestimmten Nachweiss, dass diese Verbindung ein *Biacisuperchlorid*, $WCl_3 + 2WO_3$, sei, mit 64,14 statt 46,72 pr. W., wie es Malaguti gefunden hatte**).

Es verdient bemerkt zu werden, dass diese in mehrfacher Hinsicht wichtige Entdeckung schon mehrere Jahre früher bei dem Bericht über die Wöhler'sche Untersuchung (Jahresber. 1825) von Berzelius vorausgesagt wurde. Es heisst nämlich (l. c.): „Man könnte sagen, dass die rothe Verbindung Superchlorid sei, die früher besprochene möglicherweise Wasser oder Sauerstoff neben Chlor und Wolfram enthalte." Nach der zweifellosen Bestätigung dieser Vermuthung wurde z. B. im Lehrbuch von Berzelius das intermediäre Wolframchlorid von Malaguti ohne weiteres als *Superchlorid* aufgenommen.

Man nahm also allgemein für die Wolframchloride die folgenden Formeln an:

$$WCl_2, WCl_3 \text{ und } WCl_3 + 2WO_3 (WClO_2).$$

Durch eine ausführliche Untersuchung über die Haloidverbindungen des Wolframs von v. Borck***) wurden im angeführten Schema neue Aenderungen veranlasst, und die schon ziemlich befestigten Ansichten wiederum zum Schwanken gebracht.

Betreffend das Bioxychlorid, die Angaben von Rose bestätigend, nimmt er ebenfalls ein zweiatomiges *Chlorid*

---

*) Pogg. Ann. XL, 395.

**) Man könnte zweifeln, dass die genannten Chemiker dieselbe Verbindung untersuchten, wenn nicht die bestimmte Aussage von Malaguti da wäre, „wenn man das metallische Wolfram durch Oxyd ersetzt, so erhält man die höchste Chlorverbindung". Es weiss aber jetzt Jedermann, dass bei solchem Materiale die sauerstoffhaltige Verbindung unerlässlich entstehen *müsse*.

Auch Wöhler hatte von dieser Verbindung eine Analyse angestellt und mit den Resultaten von Rose ziemlich übereinstimmend 62,57 pr. W. erhalten. Dass er dessenungeachtet die Formel WCl_3 festhält, erklärt sich ganz natürlich aus der Annahme von einfachen Chloratomen, wobei die Formel WCl_3 ziemlich genau demselben Procentgehalt an Wolfram entsprechen muss, wie diejenige $W\text{Ȼl}_3 + 2WO_3$ bei doppelten Chloratomen, nämlich WCl_3 63,65 pr. W., $W\text{Ȼl}_3 + 2WO_3$ 64,14 pr. W.

***) Lund 1851. Dies. Journ. LIV, 254.

(WCl_2) an, führt aber statt WCl_3 die Formel W_2Cl_5 noch einmal ein. Es ist indessen die rothe Verbindung, die sich gemäss der Vorschrift von Wöhler am besten mittelst Schwefelwolfram darstellen lässt, also das intermediäre Chlorid von Malaguti oder das Superchlorid der späteren Verf., welcher die Formel des Chlorides WCl_2 zuerkannt wird, während das neuentdeckte *Superchlorid* im Producte der Anwendung von metallischem Wolfram, also der sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und violettbraunes Oxyd zersetzenden Substanz, mit einem Worte im früheren Chlorid aufgefunden wurde. Genau stimmende Analysen fehlten nicht zur Bestätigung der neuen Betrachtungsweise, welcher gemäss also die Formeln WCl_2 und WCl_3 gegen W_2Cl_5 und WCl_2 ausgetauscht werden mussten.

Als ich 1855 bei Besprechung meiner Untersuchung „über das Verhalten des Chlors zum Molybdän" beiläufig eine Vergleichung zwischen den Chlorverbindungen der so nahe verwandten Metalle Molybdän und Wolfram anstellte, fand ich bei genauerer Prüfung der von v. Borck selbst mitgetheilten analytischen Resultate die dringende Veranlassung für die rothe Verbindung die Formel $WCl_2O(2WCl_3 + WO_3)$ statt WCl_2 vorzuschlagen. Ueber das nach den bisherigen Annahmen ganz unerklärliche Verhalten der Verbindung gegen Wasser war somit der vollständigste Aufschluss gegeben, sowie auch eine einzeln dastehende und bisher wenig beachtete Notiz von Bonnet*) über die Existenz eines „wolframsauren Wolframchlorides" ($2WCl_3 + WO_3$) dadurch ihre Bestätigung gefunden hatte.

Die Lehrbücher hatten mittlerweile ihr bestes zu thun, um die Angaben von v. Borck den früheren anzupassen, wenn sie nicht alle ohne weiteres neben einander anführten. So heisst es z. B. in dem ausgezeichneten Handbuche von Otto nach Erwähnung des Verhaltens vom Wöhler'schen Chloride gegen Wasser: „Nach v. Borck soll dabei Wolframsäure entstehen, was nicht wahrscheinlich." Das

*) Dies. Journ. X, 206.

Chlorid dieses Verf. wird weiter nicht angedeutet. Die Beschreibung der Verbindung W_2Cl_5 nach v. Borck wird ferner mitgetheilt, fast genau mit der des vorher beschriebenen WCl_2 übereinstimmend. Schliesslich bei Erwähnung der Producte, die man erhält, wenn über ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle Chlorgas geleitet wird, kommt Folgendes vor: „Ist die Menge der Kohle beträchtlich, so wird grösstentheils rothes Chlorid gebildet. Nach H. Rose soll bei der Behandlung des Gemenges von Wolframsäure und wenig Kohle in Chlorgas zugleich das der Wolframsäure proportionale Superchlorid als rothes Sublimat auftreten. Bonnet giebt an, auch ein Acisuperchlorid, $2WCl_3 + WO_3$, erhalten zu haben; v. Borck konnte aber dasselbe nicht bekommen." Es möchte dem Leser hierbei nicht leicht einfallen, dass in den auf besagte Weise von den Chemikern erhaltenen Producten die wiederholt auftretende rothe Substanz immer dieselbe gewesen sei, und dass nur Bonnet ihre wahre Natur eingesehen habe.

Die Untersuchungen von A. Riche über das Wolfram und verschiedene seiner Verbindungen (1856 u. 57, im Laboratorium von Dumas)*) führten endlich ihrerseits in Hinsicht der Chloride zu Resultaten, die von den vorher erhaltenen sehr abwichen. Die Arbeiten der Vorgänger bis auf Wöhler und Malaguti gänzlich ignorirend, erkennt der Verf., wie es nach dem schon oben mitgetheilten nicht anders zu erwarten war, in der gelblichen und rothen Verbindung die beiden *Oxychloride* $WClO_2$ und WCl_2O; dem Producte aber bei Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Wolfram, das sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und dunkel gefärbtes Oxyd zersetzt, schreibt er die Formel des *Superchlorids* WCl_3 zu. Es soll indessen ausserdem das wirkliche *Chlorid* erhalten werden können, wenn man die Verbindung WCl_3 bei gelinder Hitze in Wasserstoff reducirt und die Einwirkung unterbricht, sobald sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt; es bleibe eine schwärzlich braune Masse von der angegebenen Zusammensetzung („*se décomposant par l'eau en donnant naissance*

*) *Ann. de Chim. et de Phys. L, 15.* Jahresber. 1856, 372; 1857, 184.

au bioxide de tungstène"), die aber nur schwierig zu erhalten sei, da bei zu starker Hitze WCl_3 verflüchtigt und ein Theil zu Metall reducirt werde.

Es war eben meine Absicht, als ich das erste Mal meine Versuche mit den Wolframchloriden anstellte, die Ergebnisse der reducirenden Einwirkung von Wasserstoff zu untersuchen, weil ich auf diesem Wege ein Wolframchlorid zu erhalten hoffte, das mit den interessanten Molybdänverbindungen mit Chlor und Brom im minimo correspondire. Es zeigte sich sogleich, dass ein solches gar nicht zu bekommen war. Doch wollte ich die Gelegenheit nicht unbenutzt lassen, die schon bekannten Wolframchloride genauer zu studiren, um dadurch die wiedersprechenden Angaben der Chemiker über diesen Gegenstand zu erklären und wo möglich in Uebereinstimmung zu bringen.

Die Verschiedenheit der Auffassung der in Rede stehenden Verbindungen tritt am deutlichsten hervor, wenn man die mitgetheilten geschichtlichen Notizen in ein leicht übersichtliches Schema zusammenstellt:

	Product aus metall. W., mit Wasser Oxyd bildend.	aus WS_2, roth; — säure.	aus WO_2- — säure.
Nach Wöhler 1824	WCl_2	?	WCl_3
„ Malaguti 1835	—	W_2Cl_5	—
„ Rose 1838	—	WCl_3	$WClO_2$
„ v. Borck 1851	W_2Cl_5	WCl_2	—
„ Riche 1857	WCl_3	WCl_2O	—

und ausserdem das von Riche durch Reduction erhaltene WCl_2.

Es zeigt sich recht deutlich, wie man immer die den Wolframoxyden entsprechenden Chlorverbindungen gesucht hat. Wo sie aber eigentlich zu finden sind, ist allerdings aus dem obigen Schema schwierig zu sehen.

Wie sich bei diesem Wirrwarr von streitigen Angaben die Verf. der Lehrbücher verhielten und verhalten mussten, mag schliesslich mit einem Beispiele erörtert werden. Im Lehrbuch der Chemie von J. J. Scherer, Wien 1861 (ich wähle diess als das neueste, das mir zu Gebote steht), werden die folgenden Wolframchloride kürzlich beschrieben:

1) WCl_2 nach den Angaben von Wöhler, 2) WCl_3 nach Riche, 3) $WCl_2 + WCl_3$ nach v. Borck, die eine wie die andere bei Verbrennung von metallischem Wolfram in Chlorgas erhalten, und 4) $WCl_3 + WO_3$ (Druckfehler statt $2WCl_3 + WO_3$) oder WCl_2O nach Riche, wo es weiter heisst: „nach v. Borck ist die Formel dieser Verbindung $WCl_3 + 2WO_3$. Sie bildet gelbweisse Schuppen“ u. s. w. Die auf keine Weise zu berichtigende Verwechselung der Oxychloride ausgenommen, wüsste ich nicht, wie man die Wolframchloride bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse besser und zuverlässiger beschreiben sollte.

In der Reihenfolge, welche die geschichtliche Auseinandersetzung an die Hand giebt, will ich zuerst die drei Chloride von Wöhler besprechen.

Die Natur der *aus Wolframoxyd erhaltenen Verbindung* ist seit der Arbeit von Rose über jeden Zweifel erhoben. Eine wiederholte Analyse wäre um so mehr überflüssig gewesen, als auch die späteren Verf. dieselbe Formel $WCl_3 + 2WO_3 (WClO_2)$ ohne Ausnahme gefunden haben.

Um so minder sind die Verf. über *die rothe Verbindung* einig gewesen, indem dafür die Formeln W_2Cl_5, WCl_3, WCl_2 und WCl_2O aufgestellt worden sind. Wie schon früher angeführt wurde, war ich meinestheils keinen Augenblick in Zweifel, dass nicht die letztgenannte die allein richtige wäre.

v. Borck hatte als Mittel von vier gut übereinstimmenden Analysen gefunden:

$$\begin{aligned} W &= 53,98 \\ Cl &= 40,76 \\ \hline &\ 94,74 \end{aligned}$$

also Verlust = 5,26.

„Den Verlust einem angezogenen Wassergehalt und dadurch entstandener theilweiser Zersetzung zuschreibend, berechnet er das Resultat auf 100 Th. und erlangt also die Formel des Chlorides:

	Berechnet.	Gefunden.
W	= 56,99	56,48
Cl	= 43,31	43,52

Das Wöhler'sche Chlorid darstellend, erhielt der Verf. ein Sublimat, aus dem sich die leichtflüchtigere rothe Verbindung durch gelindes Erhitzen verflüchtigen liess. Das Hauptproduct wurde zu W_2Cl_5 bestimmt; wo wäre denn das Chlorid, über dessen Existenz ja gar nicht zu zweifeln war, natürlicher zu suchen als in der gleichzeitig entstehenden rothen Verbindung?

Bei unbefangener Betrachtung war die Gegenwart von Sauerstoff nicht zu übersehen.

Riche stellte die Verbindung dar, indem er Chlorgas auf ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle einwirken liess. Bei der von mir zur weiteren Bestätigung angestellten Analyse wählte ich ein nach der erwähnten Methode von v. Borck dargestelltes Präparat.

0,300 Grm. schön krystallisirte Substanz, abgewogen im Röhrchen, aus der Sublimationsröhre am einen Ende geschmolzen, am andern über der Verengung abgeschnitten, gab, durch Wasser zersetzt, 0,202 WO_3 und mit Silbersalz 0,504 AgCl.

Die Analyse bestätigt vollkommen die Formel WCl_2O oder $2WCl_3 + WO_3$.

Berechnet.	Gefunden v. Borck.	v. Riche.	von mir.
W = 53,80	53,98	52,30	53,40
Cl = 41,53	40,76	41,91	41,57
O = 4,67			
100,00			

Dass Malaguti aus seinen Analysen die Formel W_2Cl_5 herleitet, lässt sich durch die fehlende Chlorbestimmung genügend erklären. Er fand W = 51,50, in W_2Cl_5 entspricht aber W 50,90, während WCl_2 56,48, WCl_3 46,35 erfordert. Bei der Unkenntniss von sauerstoffhaltigen Verbindungen war also die dem intermediären Oxyde W_2O_5 entsprechende Zusammensetzung hinlänglich begründet.

Die Annahme der Formel WCl_3 war seine Hypothese um die mit der Säure correspondirende Chlorverbindung nicht gänzlich zu verlieren, übrigens ausser dem Verhalten gegen Wasser, das allerdings diese Auffassung sehr wahrscheinlich machte, jeder thatsächlichen Stütze entbehrend.

Es lassen sich jetzt bei Kenntniss der wahren Zusammensetzung auch die verschiedenen Umstände sehr leicht erklären, unter welchen die rothe Verbindung sich bildet. Wie das Bioxychlorid immer entsteht, wo das Material Sauerstoff in hinreichender Menge, etwa 2 O auf 1 W, enthält, indem sich das Chlor ohne weiteres hinzufügt, $WO_2 + Cl = WO_2Cl$, so tritt bei geringerem Sauerstoffgehalt die rothe Verbindung regelmässig auf, es sei denn bei Anwendung von unvollständig reducirtem Metall oder einem Gemenge von Wolframsäure und Kohle, und zwar im letzteren Falle sogar als Hauptproduct, wenn die Hitze nicht hoch genug gesteigert wird, um die Säure gänzlich zu reduciren. Wöhler empfahl aber das Schwefelwolfram als das vorzüglichste Material zur Darstellung der rothen Verbindung, und v. Borck bestätigte diese Aussage, sein rothes Chlorid betreffend. Es ist über die wahrscheinliche Gegenwart von Sauerstoff auch in diesem Materiale keine Hypothese von Nöthen. Der letztgenannte Verf. hebt nämlich ausdrücklich hervor, dass auf nassem Wege kein sauerstofffreies Wolframsulfuret zu erhalten sei. „Bei Darstellung der Wolframchloride aus dem Sauerstoff Unannehmlichkeiten befürchtend, stellte er also das Sulfuret auf trocknem Wege dar; es zeigte sich aber, so erhalten, von Salzbildnern beinahe gar nicht angreifbar. Er musste deswegen das auf nassem Wege bereitete anwenden." Kein Wunder also, wenn es später heisst: „Das Wolframchlorid wurde auch durch Erhitzung von Schwefelwolfram in Chlorgas erhalten, und diese Darstellungsweise zeigte sich von allen am vortheilhaftesten, weil sie ein reines Chlorid gab."

Es liesse sich bei der sehr wahrscheinlichen Annahme eines Oxysulfides der Vorgang auf folgende Weise ganz einfach auffassen:

$$WS_2O + Cl_3 = S_2Cl + WCl_2O.$$

Die wahre Natur des *aus metallischem Wolfram erhaltenen Productes* war a priori gar nicht einzusehen.

Bei der mehrfach besprochenen Zersetzungsweise durch Wasser war die Formel von Riche WCl_3 wenig wahrscheinlich; viel mehr die von Borck aufgestellte:

W_2Cl_5. Andererseits war es mir, als ich zur Aufbewahrung als Präparat die Verbindung darstellte, schon vor geraumer Zeit aufgefallen, dass die Eigenschaften des Productes ganz andere waren, als die von Borck für seine Verbindung angegebenen.

Hatten also die Chemiker verschiedene Verbindungen untersucht oder hatten beide unrecht?

Es lagen nämlich ausserdem auch für die Formel des Chlorides sehr genaue Analysen von Malaguti vor!

Die Ergebnisse meiner Untersuchung zeigen mit Bestimmtheit, dass nur die Formel von Riche die wahre Zusammensetzung der Verbindung angiebt, oder mit anderen Worten, dass bei Einwirkung von Chlor auf Wolframmetall keine andere sauerstofffreie Verbindung entsteht, als das *Superchlorid*, wenigstens nicht in bestimmbarer Menge.

Die von Wöhler gegebene Beschreibung seines „Chlorwolframs im minimo" ist in den Hauptzügen schon mitgetheilt. Malaguti, Rose und Andere, die ebenfalls ein Chlorid annahmen, fügten nichts Neues hinzu. Aber auch die Beschreibung des Superchloridchlorides von Borck stimmt auf das genaueste damit überein. „Die Verbindung $WCl_2 + WCl_3$ bildet eine dunkelbraunrothe spröde Masse mit krystallinischem Bruch, die beim Erhitzen schmilzt, dann kocht und einen rothgelben Dampf giebt; bei langsamer Krystallbildung entstehen grosse, *braunrothe*, quadratische Prismen: in Wasser zersetzt sie sich zu Chlorwasserstoff und blauem Oxyd, welches allmählich zu Wolframsäure wird. Zuweilen entstand ein mechanisches Gemenge von Wolframsäure und braunem Oxyd*)."

Ich bin fest überzeugt, dass die oben genannten Verf. ohne Ausnahme ein Gemenge von Superchlorid mit dem rothen Oxychloride unter den Händen gehabt haben.

Wenn man mit mehr oder minder sauerstoffhaltigen Materialien (schlecht reducirtem Metall oder mit Luft gemengtem Chlorgas) operirt, bildet sich immer im ersten Stadium der Einwirkung ein reichliches, lockeres Sublimat vom gelbweissen Oxychloride, welchem bald die leicht

*) Cit. Abh. 529. Jahresber. 1851, 346.

schmelzbare rothe Verbindung WCl_2O nachfolgt, bis zuletzt die sauerstofffreie Verbindung allein auftritt. Wenn also die anfangs auftretenden Sublimate sogleich weggetrieben werden, bis beim Erkalten keine rothen Krystallnadeln mehr erscheinen, erhält man ohne besondere Schwierigkeit, aber nicht leicht auf andere Weise, ein wirklich sauerstofffreies Product*).

Wiederholte Analysen mit Präparaten aus verschiedener Bereitung möchten hinreichend für die Formel des Superchlorides sprechen. (Das Umsublimiren wurde in Chlorgas ausgeführt, wie es auch v. Borck gethan hatte.)

Anal. 1. 1,181 Grm. nicht sublimirte Substanz gab (auf dem Filter mit wenig Wasser behandelt) im Tiegel durch Ammoniak zersetzt 0,688 WO_3.

2. 1,079 Grm. gab auf gleiche Weise behandelt 0,632 WO_3.

3. 0,955 Grm. ebenso 0,552 WO_3.

4. 1,095 Grm. drei Mal sublimirte Substanz, unmittelbar in den Tiegel genommen und mit Ammoniak zersetzt, gab 0,509 WO_3.

5. 0,422 Grm. ebenso 0,247 WO_3.

6. 0,607 Grm. gab mit Wasser behandelt nach 30 Stunden im Filtrate mit Silbersalz 1,304 AgCl.

7. 1,042 Grm. ebenso durch längere Berührung mit Wasser zersetzt gab 0,610 WO_3.

	Berechn.	Gefunden von mir. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Medium.
W =	46,35	46,20	46,45	45,84	46,49	46,28	—	46,43	46,28
Cl =	53,65	—	—	—	—	—	53,15	—	53,15
	100,00								99,43

Gefunden von Riche.

	1.	2.	3.
W =	44,72	45,60	46,23*)
Cl =	54,64	54,27	—

*) v. Borck stellte aus dem gesammten Producte durch vorsichtiges Sublimiren die rothe Verbindung dar. Die hinlängliche Erhitzung und die dadurch zu erzielende Reinheit der rückständigen Substanz war aber durch nichts bewiesen.

**) Nach den Angaben des Verf. umgerechnet, gesetzt W = 92 und Cl = 35,5 statt 87 und 36, wie Riche die Atomgewichte an-

Die Eigenschaften der Verbindung, beinahe nur mit Ausnahme der leichten Schmelzbarkeit und der rothgelben Farbe des Gases, weichen nicht unbedeutend von den älteren Angaben ab. Die Farbe ist dunkel violettgrau bis, im geschmolzenen Zustande, braunschwarz, aber *niemals mit der leisesten Neigung ins Rothe.* Sie krystallisirt höchst schwierig, bei sehr langsamer Erhitzung in dünnen Schuppen und zerriessenen Krystallblättern, und erstarrt ebenso nach dem Schmelzen kaum merkbar krystallinisch. Beim vollständigen Erkalten zerspringt die geschmolzene Masse (sogar die grösseren Krystallblätter), indem die Bruchstücke unter lautem Knistern weit umher geschleudert werden, bis zuletzt alles in ein feines, scheinbar krystallinisches Pulver von glänzend violetter Farbe verwandelt ist. Anders als in dergleichen Pulverform lässt sich desshalb die Substanz kaum aufbewahren. Diese auffallende Eigenschaft scheint um so mehr hervorzutreten, je reiner die Verbindung ist*).

Bei Behandeln der Verbindung mit kaltem *Wasser* tritt anfangs gar keine merkbare Reaction ein; es wird keine Wärme frei und die krystallinischen Partikelchen halten sich Stunden lang unverändert ohne ihren Glanz oder die ursprüngliche violette Farbe zu verlieren, bis zuerst auf der Oberfläche, später durch die ganze Masse das weiss-

---

nimmt, und zwar dieses ganz ohne Berechtigung, jenes zum mindesten aus unzureichenden Gründen. (Wie bekannt hat in der letzten Zeit Scheibler (dies. Journ. LXXX, 204) die Zahl 92 wieder gefunden.) Der hohe Chlorgehalt scheint allerdings für die Zahl 87 zu sprechen, weil WCl_3 darnach berechnet 44,96 W und 55,04 Cl erfordert. Anal. 3 gestattet doch die Annahme, dass der Ueberschuss aus mitgefälltem AgO, WO_3 herrühre. Die einfache Wolframbestimmung ohne Rücksicht des Chlors muss jedenfalls die genannten Resultate geben.

*) Dass Riche diese Eigenschaft nicht erwähnt, lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass er das Präparat in grösserer Menge und mit Anwendung von einer durch Kohle erhitzten Porcellanröhre darstellte, während ich bei meinen Versuchen immer Glasröhren und gewöhnliche Spirituslampen anwendete. Die viel langsamere Erkaltung musste natürlicherweise der Substanz grössere Zähigkeit und Cohärenz geben.

lich gefärbte Wolframsäurehydrat hervortritt. Mit kochendem Wasser nimmt die Lösung eine schwach blaue Farbe an, und die Substanz wird schnell in schwarzgrünliche bis gelbe Wolframsäure umgesetzt. Auch die kaustischen *Alkalien* wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein; beim Erhitzen wird die Reaction auf einmal sehr heftig, die Masse quillt stark auf und die Flüssigkeit wird intensiv blau, bis sich nach kurzer Zeit alles farblos löst, einige schmutzig braune Flocken ausgenommen. *Chlorwasserstoffsäure* bewirkt anfangs keine Veränderung; auch beim Erhitzen hält sich die Lösung farblos, und eine halbe Minute Kochen ist schon genug, um die rein gelbe Wolframsäure hervorzurufen.

Das Verhalten gegen Wasser und Alkalien, das die Annahme der Formel WCl_2 von Alters her veranlasste, erweist also allerdings die Gegenwart von Spuren einer niedrigeren Chlorverbindung, die sich auch dem mit grösster Sorgfalt bereiteten Superchloride wie es scheint unvermeidlich beimengt. Doch möchte man andererseits die auffallende Beständigkeit der reinen Verbinduug nicht gehörig beachtet haben, und es wäre vielleicht keine allzu gewagte Behauptung, dass unverändertes violettes Superchlorid bei den früheren Versuchen einen hauptsächlichen Theil des „violettbraunen“ Oxydes ausgemacht habe*). Es lässt sich doch immer annehmen, dass unter gewissen Umständen, z. B. bei starker Hitze und schwachem Chlorstrome, die beigemischte niedrigere Verbindung in grösserer Menge aufgetreten sein könne. Ein Gehalt vom rothen Oxychloride muss übrigens schon für sich eine lebhaftere Reaction veranlassen.

Wie langsam das Wasser auf das Superchlorid zersetzend einwirkt, zeigt sich am besten an einem bei der Anal. 2 angestellten Versuche. Die abgewogene Substanz 1,079 Grm. wurde sogleich aufs Filter genommen und $\frac{3}{4}$ Stunden lang der Einwirkung des Wassers ausgesetzt (das Filter 4 Mal voll genommen). Die durchgehende

*) Auch Riche hat die langsame Zersetzung des Superchlorides gänzlich übersehen.

farblose Flüssigkeit gab mit Silbersalz 0,156 Grm. AgCl oder 0,008 Cl, entsprechend 3,57 pr. Cl. Vom ganzen Chlorgehalt 53,65 pr. war also nur dieser geringe Antheil in Freiheit gesetzt.

Dass die Analysen von Malaguti genau mit der Formel des Chlorides WCl_2 stimmen, kann ich um so weniger zu erklären versuchen, als alle näheren Details in der Abhandlung fehlen. Dagegen lassen sich die Resultate der Analysen von Borck, die ziemlich übereinstimmend auf die Formel W_2Cl_5 hinweisen*), mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die schon gedachte Annahme erklären, dass er nämlich mit einem Gemenge von Superchlorid und rothem Oxychlorid zu thun gehabt habe. Nach dem gegenseitigen Verhältnisse dieser Gemengtheile muss die Analyse mehr oder minder genau der Formel W_2Cl_5 entsprechen. Es giebt nämlich z. B.:

$$3WCl_3 + 2WCl_2O;\ WCl_3 + WCl_2O;\ 2WCl_3 + 3WCl_2O;\ WCl_3 + 2WCl_2O.$$

5W =	49,17	2W =	49,80	5W =	50,55	3W =	51,11
13Cl =	49,12	5Cl =	48,03	12Cl =	46,82	7Cl =	45,93
2O =	1,71	O =	2,17	3O =	2,63	2O =	2,96
	100,00		100,00		100,00		100,00

von Borck gef. Medium**) W_2Cl_5.

W =	50,42	2W =	50,90
Cl =	47,29	5Cl =	49,10
			100,00

---

*) v. Borck erhielt in 4 Analysen, bei Eindampfung mit Ammoniak bei 100°, das Wolfram als $\dot{A}m\dddot{W}_2 + \dot{H}$ (Scheibler hat doch neuerdings die Formel von Lotz $\dot{A}m_3\dddot{W}_7 + \dot{H}_3$ bestätigt), das Chlor als AmCl berechnend, und nachherigem Glühen der WO_3:

	1.	2.	3.	4.		
W =	51,37	50,70	50,97	48,84	oder	51,85
Cl =	48,21	48,28	47,12	45,38		48,15,

wenn man einen Wägungsfehler annehmend, die Resultate auf 100 Th. berechnet. W_2Cl_5 giebt aber:

W =	50,90
Cl =	49,10
	100,00

**) Oder wenn man die vierte Analyse vernachlässigt:

W =	51,01
Cl =	47,84

Ist die oben besprochene Formel von Lotz richtig, so musste der Chlorgehalt zu hoch ausfallen.

Andererseits habe ich aus eigener Erfahrung gefunden, dass, was übrigens kaum zu erwarten wäre, das fragliche Gemenge in hohem Grad die Eigenschaften einer constanten Verbindung besitzt, und zwar mit den von Borck für das Superchloridchlorid, von Wöhler für das Chlorid angegebenen in auffallender Weise übereinstimmend.

Es schmilzt und verflüchtigt sich unter Bildung von intensiv rothgelbem Gas, worin übrigens die beiden Gemengtheile ganz übereinkommen; krystallisirt bei raschem Erhitzen in gut ausgebildeten braunrothen Prismen und erstarrt nicht minder nach dem Schmelzen ausgezeichnet krystallinisch, indem aus dem erstarrenden Tropfen nach allen Richtungen hübsche Kryställchen hervorschiessen. Man kann sich schwer überzeugen, dass eine so krystallisationsfähige Substanz wirklich nur ein Gemenge sei. Bei sehr gelindem und vorsichtigem Erhitzen lässt sich aber die rothe Verbindung nach und nach austreiben, bis die immer mehr ins Blaue ziehende rückständige Substanz beim Erkalten zu decrepitiren anfängt und damit auch die übrigen Eigenschaften des reinen Superchlorides zeigt. Was also das frühere Wolframchlorid besonders auszeichnete, die dunkelrothe Farbe und das leichte Krystallisirtwerden, verdankte es ausschliesslich dem Oxychlorid WCl_2O.

Zur weiteren Bestätigung der gemachten Annahmen hinsichtlich der Zusammensetzung der Wöhler'schen Wolframchloride will ich schliesslich auf einige *Reactionen* die Aufmerksamkeit richten, die bei den angenommenen Formeln sich sehr leicht, sonst aber fast gar nicht erklären lassen.

Das erst von Rose beobachtete, geschichtlich interessante Verhalten des Bioxychlorides bei starkem Erhitzen wird gewöhnlich als ein Zerfallen desselben in Wolframsäure und Chlorid unter Abgeben von Chlor betrachtet (z. B. Rose, Gmelin, v. Borck etc.), etwa nach der Formel:

$$3WClO_2 = 2WO_3 + WCl_2 + Cl.$$

Viel einfacher erklärt sich die Erscheinung, wenn man in dem sich verflüchtigenden rothen Körper das Oxychlorid

WCl_2O erkennt. Das Bioxychlorid zerfällt gerade auf in Wolframsäure und Monoxychlorid, nach der Formel:

$$2WClO_2 = WO_3 + WCl_2O;$$

eine Zersetzung, die übrigens keine blosse Vermuthung ist. Sie lässt sich sogar zur Darstellung der rothen Verbindung benutzen, besonders wenn man in Wasserstoff erhitzt, weil sie dann leichter zu erfolgen scheint, während sich die Säure zu blauem Oxyd reducirt.

Eine andere Bildungsweise des rothen Chlorides ist nicht minder interessant. Es fiel mir längst bei meinen Versuchen auf, dass, wenn ich die, z. B. bei Darstellung des Chlorwolframs aus unreinem Metall, anfangs entstehenden Producte fortgetrieben hatte und später das so erhaltene Gemenge umsublimirte, nicht die geringste Spur des weissen Oxychlorides, wie reichlich es auch bei beginnender Einwirkung auftrat, mehr zu entdecken war, indem sich alles in rothes Oxychlorid verwandelt hatte. Nur bei Annahme eines Superchlorides lässt sich die Reaction ungezwungen erklären:

$$WClO_2 + WCl_3 = 2WCl_2O.$$

Aus einem Gemenge von Superchlorid und Bioxychlorid wird beim Erhitzen das rothe Oxychlorid gebildet.

Es zeigt sich also durch die Reactionen nicht minder wie durch die gefundene Zusammensetzung, dass dieses mehrfach erwähnte rothe Wolframchlorid den natürlichen Uebergang zwischen dem Superchlorid und dem Bioxychlorid bildet, wie das letztere andererseits zwischen ihm und der Säure.

$$WCl_3 : WCl_2O : WClO_2.$$
$$WO_3 : WO_2Cl : WOCl_2.$$

Der Kürze wegen habe ich für die Oxychloride überhaupt die einfacheren Formeln benutzt. Man könnte aber, wie es schon Riche bemerkt hat, die drei Chloride des Wolframs auch als Substitutionsproducte der Säure mit variirendem Chlorgehalt annehmen; eine bemerkenswerthe Einfachheit der sauerstoffhaltigen Chlorverbindungen, die sich beim Molybdän bei Weitem nicht nachweisen lässt.

Riche gab an, dass beim Erhitzen des Wolframsuperchlorides in Wasserstoff das wirkliche Chlorid entstehe, hob aber die Schwierigkeiten hervor, welche die Reindarstellung des Productes verhindern. v. Borck suchte vergebens auf diesem Weg eine niedere Chlorverbindung zu erhalten, „wegen der bei Erhitzung eintretenden totalen Reduction zu Wolframmetall".

Es ist mir ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, das Reductionsproduct vollkommen rein und von constanter Zusammensetzung in beliebiger Menge darzustellen; nur ist die Arbeit ziemlich zeitraubend.

Wird das Superchlorid längere Zeit in Wasserstoff erhitzt, wobei man ein völliges Verflüchtigen gar nicht zu vermeiden hat, so wird die Substanz allmählich schwieriger schmelzbar, zeigt immer grössere Geneigtheit zum Krystallisiren und verliert mehr und mehr die Eigenschaft beim Erkalten zu zerspringen. Schliesslich wird ein ganz gleichförmiger Körper erhalten, der sich auch bei fortgesetzter Erhitzung nicht weiter verändert, wenn man nur die Hitze nicht zu hoch steigert, weil sonst augenblicklich ein spiegelnder Ueberzug von Metall entsteht. Er lässt sich also sogar in Wasserstoff beliebig umsublimiren, was aber zur letzten Reinigung am Vortheilhaftesten in Kohlensäure geschieht.

Die so erhaltene Verbindung ist das wahre bisher nicht beschriebene *Superchloridchlorid*, W_2Cl_5.

Anal. 1. 0,510 Grm. 5 Mal in Wasserstoff sublimirt, wurde mit Beihülfe von Ammoniak aus der Röhre direct in den Platintiegel genommen, abgedampft und geglüht. WO_3 = 0,324 Grm.

2. 0,745 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gab 0,478 WO_3.

3. 0,561 Grm., 15 Mal in Wasserstoff sublimirt, gab mit Wasser zersetzt 0,355 WO_3 und 1,115 AgCl.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
W	= 50,90	50,40	50,89	50,19
Cl	= 49,10	—	—	49,16
	100,00			99,35

Die *Eigenschaften* der Verbindung sind in der Hauptsache schon angegeben. Die Farbe ähnelt der des Superchlorides, ist aber dunkler schwarzgrau ohne die violette Nüance. Schmilzt und verflüchtigt sich bedeutend schwieriger als das Superchlorid; Farbe des Gases *grüngelb*. Krystallisirt sehr leicht in glänzenden, schwärzlichen Nadeln und erstarrt auch nach dem Schmelzen hübsch krystallinisch. Decrepitirt nicht beim Erkalten.

Mit *Wasser* zersetzt sich das Superchloridchlorid augenblicklich mit hörbarem Zischen und bedeutender Wärmeentwickelung unter Abscheidung eines blauschwarzen Oxydes, während die Flüssigkeit eine intensiv grüngelbe Farbe annimmt, die sich erst nach geraumer Zeit, schneller jedoch beim Erhitzen, unter Absatz einer grünlichen Fällung verliert. Kochende Salpetersäure scheidet daraus bald gelbe Wolframsäure aus. Durch Ammoniak wird bei gewöhnlicher Temperatur Nichts gefällt, wohl aber beim Kochen.

Alkalien bringen überhaupt dieselben Erscheinungen hervor, nur wo möglich noch schneller und intensiver.

Ebenso *Chlorwasserstoffsäure*, womit das abgeschiedene Oxyd beliebig lange gekocht werden kann, ohne die dunkle Farbe zu verlieren. Es wird aber dabei die Lösung viel gesättigter als mit blossem Wasser, was schon aus der beinahe undurchsichtig schwarzgelben Farbe der Flüssigkeit erhellt. Alkalien fällen auch sogleich ein rothbraunes Oxyd, dem Molybdänoxydhydrat ziemlich ähnelnd.

Auch bei wiederholtem Sublimiren in Kohlensäure scheint das Superchlorid Chlor zu verlieren, und also theilweis in Superchloridchlorid überzugehen. Andererseits habe ich vergebens versucht, durch andere Reductionsmittel als Wasserstoff eine noch niedrigere Chlorverbindung zu erzielen. Kupfer, Silber, sogar Molybdän zersetzen beim Glühen das Superchlorid ebenfalls unter Bildung von W_2Cl_5, wenn nicht die Reaction bis zum vollständigen Reduciren des Metalls getrieben wird. Metallisches Wolfram übt auf das Superchlorid keine Einwirkung.

Es lässt sich also das Zweifach-Chlorwolfram wahrscheinlich gar nicht darstellen.

Es ist mir noch übrig, über die *Analyse der Wolframchloride* einige Worte zu sagen. H. Rose sagt in seinem Handbuche der analytischen Chemie: „Die Trennung der Wolframsäure von der Chlorwasserstoffsäure sei so schwierig, dass man sich begnügen müsse, blos die Wolframsäure zu bestimmen." (Setzt man zur ammoniakalischen Lösung Salpetersäure, so wird, wie ich selbst gefunden habe, Wolframsäure gelöst, bis zu 20 p.C. und darüber; Silbersalz fällt ein Gemenge von AgCl und AgO, WO_3 u. s. w.) „Die Untersuchung von keiner Chlorverbindung ist daher ohne Zweifel so schwierig, wie die des Chlorwolframs, weil noch keine Methode bekannt ist, die Chlorwasserstoffsäure von der Wolframsäure zu trennen." Rose macht daher den Vorschlag, die Verbindung wiederholt mit Wasser zu destilliren, bis das Destillat nicht mehr von Silbersalz getrübt werde.

Nach erlangter genauerer Kenntniss der verschiedenen Wolframchloride lässt sich indess die Analyse mit genügender Genauigkeit ganz bequem ausführen. Man zersetze durch Wasser und lasse nur die *Zeit* bewirken, was auf andere Weise kaum zu bewirken ist. Die Oxychloride, die augenblicklich und vollständig durch Wasser zersetzt werden, bieten die einzige Unannehmlichkeit dar, dass beim Waschen die Wolframsäure zuletzt milchig durchs Filter geht; lässt man aber die trübe Flüssigkeit eine Zeit lang ruhig stehen, so setzt sich die Säure in leicht filtrirbarer Form ab. Schwieriger ist es bei dem Superchloride, das sich sehr langsam aber doch nach Verlauf einiger Tage zersetzt; am schwierigsten bei dem Superchloridchlorid, das zum Theil eine wirkliche Lösung giebt. Man hat aber auch hier nun eine längere Zeit die Flüssigkeit sich selbst zu überlassen. Z. B. bei der Analyse 3 des Superchloridchlorides gab das sogleich gefällte, sorgfältig ausgesüsste Oxyd beim Glühen 0,261 WO_3 oder 46,51 p.C. W; ferner die Flüssigkeit nach vier Tagen, als die Farbe

gänzlich verschwunden war, einen Absatz entsprechend 0,026 WO_3 oder 3,68 p.C. W. Zusammen wurde also erhalten 50,19 statt berechnet 50,90 p.C. W., und aus dem Filtrate 49,16 statt 49,10 p.C. Cl.

Um schliesslich die im Vorigen mitgetheilten Resultate kurz zusammenzufassen, existiren also 4 chlorhaltige Verbindungen des Wolframs, nämlich:

1) *Wolframsuperchlorid*, WCl_3, entsteht als letztes Product der Einwirkung des Chlors, wo nicht Sauerstoff in vorwaltender Menge zugegen ist, so bei Anwendung von metallischem Wolfram, Schwefelwolfram oder einem Gemenge von Wolframsäure und Kohle bei starker Glühhitze. Schwarzgrau ins Violette; Gas rothgelb. Krystallisirt undeutlich, decrepitirt beim Erkalten und wird von Wasser sehr langsam zersetzt unter Bildung von Anfangs gefärbter Wolframsäure.

2) *Wolframsuperchloridchlorid*, W_2Cl_5 (oder $WCl_2 + WCl_3$), entsteht wahrscheinlich in geringer Menge bei Darstellung der vorigen Verbindung, und wird durch deren Reduction in Wasserstoff rein erhalten. Dunkler schwarzgrau als diese; Farbe des Gases grüngelb. Schwer schmelzbar; krystallisirt leicht, erstarrt ohne zu decrepitiren und wird durch Wasser schnell zersetzt unter Abscheidung von schwarzblauem Oxyd.

3) *Wolframmonoxychlorid*, WCl_2O oder $2WCl_3 + WO_3$, tritt immer als mittleres Product auf, wo neben einander das Superchlorid und die folgende Verbindung entstehen können, wird aber am besten aus Schwefelwolfram (auf nassem Wege bereitet) oder Wolframsäure und Kohle bei gelinderer Hitze dargestellt. Farbe schön roth; Gas gelbroth; wie die vorigen schmelzbar; von allen am leichtesten flüchtig; krystallisirt sehr gut in durchscheinenden Nadeln und wird durch Wasser sogleich zu Wolframsäure zersetzt.

4) *Wolframbioxychlorid*, $WClO_2$ oder $WCl_3 + 2WO_3$, bildet sich, gleichzeitig mit 1 und 3, immer im ersten Stadium der Einwirkung, am reinsten aus Wolframoxyd. Farbe

gelblich, verdampft ohne zu schmelzen zum farblosen Gas. Krystallisirt in Schuppen und wird wie das vorhergehende durch Wasser zersetzt.

Ich habe schon beiläufig die einfache Zusammensetzung der Wolframoxychloride in Vergleich mit den entsprechenden Molybdänverbindungen erwähnt. Die Zusammenstellung der sauerstofffreien Chloride des Molybdäns und Wolframs bietet ein grosses Interesse dar. Es zeigt sich nämlich, dass z. B. die beim Molybdän auftretenden Chlorverbindungen beim Wolfram ohne Ausnahme fehlen, und umgekehrt, indem jenes nur die niederen, dieses nur die höheren besitzt. Was also bei jenem fehlt wird so zu sagen von diesem supplirt. Stellt man aber beide zusammen, so ergiebt sich die schönste Reihe von einfachen Chlorverbindungen:

$$MoCl, Mo_2Cl_3, MoCl_2;\ W_2Cl_5, WCl_3.$$

Wie ich bei einer späteren Gelegenheit zu zeigen hoffe, scheint sich bei den Sauerstoffverbindungen des Molybdäns die erwähnte Reihe vollständig zu wiederholen.

Der Vollständigkeit wegen will ich ferner über die *Wolframbromide* in grösster Kürze meine Beobachtungen darlegen.

Bonnet, v. Borck und Riche haben über diesen Gegenstand Mittheilungen geliefert.

Bonnet kündigte 1837 (dies. Journ. X, 206) die Existenz zweier Wolframoxybromide, $W_2O_5 + W_2Br_5$ und $WO_2 + 2WBr_3$, an, ohne jedoch weder die Eigenschaften noch die Analyse zu beschreiben.

Die vollständig ausgeführte Untersuchung von Borck (cit. Abh.) lehrte uns zwei Wolframbromide kennen, der Zusammensetzung nach seinen Chlorverbindungen vollkommen entsprechend, also

$$WBr_2, W_2Br_5 \text{ und } WBr_3 + 2WO_3 (WBrO_2).$$

Riche (l. c.) giebt an, dass bei Einwirkung von Bromdampf auf metallisches Wolfram das Dreifach-Bromwolfram, WBr_3, entstehe, das aber in feuchter Luft oberflächlich zu violettem Oxybromid, WBr_2O, werde.

Meine Versuche haben das Folgende ergeben:

Das *Bromid* existirt eben so wenig wie das Chlorid. Was v. Borck dafür gehalten hat, ist ein der rothen Chlorverbindung entsprechendes *Oxybromid*, WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, das aber keine violette Farbe besitzt.

Das Hauptproduct bei Einwirkung von Bromdampf auf metallisches Wolfram, wobei gewöhnlich die vorige Verbindung gleichzeitig entsteht, ist das *Superbromidbromid*, W_2Br_5, wie es v. Borck richtig angiebt. Seine Eigenschaften stimmen auch mit den Angaben dieses Chemikers vollkommen überein.

Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit, die augenblickliche Zersetzung durch Wasser mit Zischen und Wärmeentwickelung unter Abscheidung von blauschwarzem Oxyd liessen nach der Analogie mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier nicht die höchste Bromverbindung, WBr_3, zu suchen sei. Die Analyse bestätigte auch vollkommen diese Annahme:

Anal. 1. 0,520 Grm. unmittelbar in den Tiegel genommen und mit Wasser zersetzt gab 0,205 WO_3.

2. 0,281 Grm. ebenso 0,113 WO_3.

	Berechn.	Gef. v. mir. 1.	2.	Mittel.	Gef. v. Borck. Mittel aus 4 Anal.
W	= 31,51	31,27	31,82	31,54	31,92
Br	= 68,49	—	—	—	67,33
	100,00				99,25

Dass sich hiernach das Brom gegen metallisches Wolfram anders verhält als das Chlor, indem sich hier W_2Br_5 dort WCl_3 bildet, kann um so weniger befremden, als auch das Molybdän ein ganz ähnliches Verhalten darbietet. Wirkt nämlich Chlorgas auf Molybdän ein, so bildet sich nur Zweifach-Chlormolybdän, $MoCl_2$, während bei Anwendung von Brom das Mo_2Br_3 und MoBr fast die einzigen Producte ausmachen.

Die Erklärung dieses Verhaltens ist ganz einfach darin zu suchen, dass zum Einwirken des Broms eine grössere Hitze von nöthen ist, die nur die niederen Verbindungen unzersetzt aushalten können.

Möglicherweise liesse sich das *Wolframsuperbromid* darstellen, indem man bei gelinder Hitze überschüssiges Bromgas über das W_2Br_5 leitete.

Aus den Eigenschaften des *Bromides* von Borck sich mit Wasser sogleich in Wolframsäure zu zersetzen („sogar in der Luft werden die schwarzen Nadeln nach einer halben Minute ganz schwefelgelb"), ergiebt sich auch seine Zusammensetzung. Wegen der schwierigen Reindarstellung des Präparates (um diese zu erreichen habe ich die Versuche nicht hinreichend variirt) gaben die Analysen wenig befriedigende Resultate, doch jedenfalls genug, um die Formel WBr_2O zu rechtfertigen:

1) 0,257 Grm., erhalten als Nebenproduct bei Darstellung des W_2Br_5, gab 0,257 WO_3.

2. 0,129 Grm., durch Zersetzung des Bioxybromides in Wasserstoff bereitet, gab 0,060 WO_3.

	Berechnet.	Gef. von mir. 1.	2.	Gef. v. Borck.
W	= 35,38	37,54	36,78	37,47
Br	= 61,54	—	—	62,13
O	= 3,08	—	—	—
	100,00			

Allerdings scheinen diese Resultate vielmehr für die Formel des Bromides zu sprechen, die berechnet 36,53 W und 63,47 Br giebt. Der Ueberschuss von Wolfram lässt sich aber theils aus einem Gehalt an dem ziemlich gleichflüchtigen Bioxychloride, theils und besonders aus beigemischter, fein zertheilter Wolframsäure, deren Entsehung beim Sublimiren der gemengten Oxybromide kaum zu vermeiden ist. Es stimmt dieses mit dem von Borck gefundenen hohen Chlorgehalt schlecht zusammen. Eine Analyse aber, wo von einer so äusserst leicht zersetzbaren Substanz nur die geringe Menge von 0,0427 Grm. in Arbeit genommen wurde, wo also beim Wägen des Bromammoniums, in welcher Form das Brom bestimmt wurde, ein z. B. durch hygroskopische Feuchtigkeit veranlasster Fehler auf ein einziges Milligram einen Ueberschuss von beinahe 2 p.C. Brom (gerade was die beiden Formeln unterscheidet) mit sich führen musste, kann allerdings keinen besonderen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenig-

stens nicht um eine Ansicht zu begründen, die gegen jede übrige Erfahrung in geradem Widerspruch steht.

Zu den das *Bioxybromid*, $WBr_3 + 2WO_3$, betreffenden Angaben habe ich nichts hinzuzufügen. Es ist schon oben (bei Anal. 2 des WBr_2O) angedeutet worden, dass diese Verbindung ganz wie das entsprechende Chlorwolfram bei rascher Erhitzung in Wolframsäure und Bromoxybromid zerfällt, nach der Formel:

$$2WBrO_2 = WO_3 + WBr_2O.$$

Ich will schliesslich auch hier die Resultate meiner Arbeit bezüglich der Bromverbindungen kurz zusammenfassen.

Es sind mir bis jetzt *drei Wolframbromide* bekannt:

1) *Wolframsuperbromidbromid*, W_2Br_5, bildet sich direct bei Einwirkung des Broms auf Wolframmetall. Farbe schwarz, Gas dunkelpurpurbraun, krystallisirt leicht in deutlichen Nadeln. Zerfällt sogleich mit Wasser unter Absetzung schwarzen Oxydes.

2) *Wolframmonoxybromid*, WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, entsteht überhaupt unter denselben Verhältnissen wie das WCl_2O. Die Farbe der vorigen Verbindung sehr ähnlich, nur lichter schwarzbraun. Gas braunroth. Krystallisirt gewöhnlich in wolligen Nadeln, liefert mit Wasser Wolframsäure.

3) *Wolframbioxybromid*, $WBrO_2$ oder $WBr_3 + 2WO_3$. Bildung vergl. $WClO_2$. Gewöhnlich messinggelbe oder musivgoldähnliche Krystallschuppen; nicht schmelzbar, mit Wasser Säure gebend.

Die Existenz des *Superbromides*, WBr_3, ist nicht zu bezweifeln. Das Oxybromid von Bonnet, $WBr_5 + W_2O_5$, hat gar keine Wahrscheinlichkeit.

XLVIII.
Ueber die Bromverbindungen des Molybdäns.

Von

C. W. Blomstrand.

Die vorstehende Abhandlung giebt mir die Veranlassung, meine schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen über die Molybdänbromide zu veröffentlichen, gewissermaassen zur Ergänzung des früher (dies. Journ. LXXI, 449) über die Chlorverbindungen dieses Metalls Mitgetheilten.

So viel mir bekannt ist, liegt über diesen Gegenstand bis jetzt keine einzige Angabe vor, mit Ausnahme des in früheren Aufsätzen von mir selbst beiläufig Angeführten. Es sind aber diese Verbindungen nicht ohne Interesse.

Das ungemein verwickelte Verhalten des Chlors gegen Molybdän findet sich bei weitem nicht beim Brom wieder. Von den 7 verschiedenen Chlorverbindungen haben nur 4 auf der Bromseite ihre Vertreter, nämlich ausser den drei sauerstofffreien Verbindungen das einzige, dem von alters her bekannten $MoClO_2$ entsprechende Oxybromid.

Es lässt sich die Existenz von mehreren Oxybromiden allerdings nicht unbedingt leugnen; aber wenigstens sind ihre Eigenschaften sehr undeutlich ausgesprochen und sie treten immer höchst untergeordnet und nicht in bestimmbarer Menge auf.

Die somit viel einfachere Beziehung des Broms zum fraglichen Metall findet in den schwächeren Verwandtschaften dieses Salzbildners ihre ungezwungene Erklärung, indem die complicirteren Verbindungen ihrer Zersetzbarkeit wegen den einfacheren und desshalb beständigeren weichen müssen, ein Verhalten, das noch deutlicher an den sauerstofffreien Verbindungen hervortritt. Während z. B. das Chlorid starke Glühhitze zur vollständigen Zersetzung verlangt, lässt sich das Bromid seiner

Unbeständigkeit wegen kaum darstellen, was aber andererseits natürlich veranlasst, dass die niedrigsten Bromverbindungen viel leichter erhalten werden als die entsprechenden Chloride. Das Bromür bildet sich sogar direct bei Einwirkung des Broms auf metallisches Molybdän, während die beschwerlichsten Umwege eingeschlagen werden müssen, um das Chlorür zu erzielen.

Diese allgemeinen Bemerkungen vorausgeschickt, gehe ich zur näheren Beschreibung über.

Molybdänbromid, $MoBr_2$.

Diese Verbindung besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften, welche bei der Kenntniss des Chlorides im Voraus zu erwarten sind.

Der Bromdampf wirkt auf metallisches Molybdän viel minder energisch ein als das Chlor, und eine bedeutende Hitze ist nöthig, nicht nur zur Einleitung, sondern auch zur Fortsetzung der Reaction, die ganz ohne Erglühen vor sich geht. Nach Entfernung des anfangs auftretenden Oxybromides setzt sich bald ein reichliches graugrünes Sublimat von Sesquibromür dicht an der erhitzten Stelle ab, während sich das Metall sogleich gelbroth färbt und schliesslich in der ganzen auch bei fortgesetzter Erhitzung rückständigen nicht unbeträchtlichen Masse zum gelblichen Bromür übergeht. Einzelne schwarze Nadeln, die theils weiter entfernt als die Hauptmasse des schwerflüchtigen Sesquibromürs, von dem sie durch dunklere Farbe und schärfere Ausbildung sich unterscheiden lassen, theils bei sehr schwachem Gasstrome im Raume zwischen dem erhitzten Metall und der einmündenden Gasleitungsröhre auftreten, sind die alleinigen Merkmale, dass wirklich das Bromid gleichzeitig entsteht.

Ich habe die Versuche vielfach variirt, bei verschiedener Hitze und Stärke des Gasstromes, bei reinem oder mit Kohlensäure vermengtem Bromdampf u. s. w. gearbeitet, aber niemals eine namhafte Menge von Bromid erhalten können. Die Erscheinungen bei der directen Einwirkung bleiben sich in der Hauptsache immer ähnlich, und andererseits können die schon gebildeten niederen

Verbindungen beliebig in Bromdampf erhitzt werden, ohne zu Bromid überzugehen.

Weil also die Temperaturen, wobei sich das Molybdänbromid bildet und wiederum zersetzt, so nahe an einanderliegen, dass ein Ueberschreiten des rechten Hitzegrades kaum zu vermeiden ist, liess sich andererseits eine Reinigung der gewonnenen Substanz von fremden Beimengungen durch erneutes Sublimiren ebenso wenig ausführen. Ich suchte desshalb, da die gewöhnliche Methode der Analyse von ähnlichen Substanzen (Wägen im abgeschnittenen Röhrchen) nicht anwendbar war, die einzelnen Krystallbüschel des Bromides aus der Röhre herauszunehmen, um im Tiegel deren Gewicht zu bestimmen. Die Substanz zerfloss aber in der Luft, ehe ich die Wägung ausführen konnte, und auch auf diese Weise war an eine zuverlässige Analyse gar nicht zu denken.

Die zum Theil schon angegebenen Eigenschaften der Verbindung lassen indessen keinem Zweifel Raum, dass die dem $MoCl_2$ entsprechende Formel $MoBr_2$ ihre wahre Zusammensetzung ausdrückt.

Das Bromid bildet glänzende, rein schwarze, scharfe Nadeln; schmelzbar und mit braunrothem Dampf flüchtig, was aber wegen der leichten Zersetzbarkeit sich nur mit Schwierigkeit beobachten lässt. Zerfliesst in der Luft zur schwarzen Flüssigkeit und giebt mit Wasser eine gelbbraune Lösung, aus der Alkalien rostgelbes Oxydhydrat fällen. Zerfällt leicht beim Erhitzen in Sesquibromür und freies Brom: $2MoBr_2 = Mo_2Br_3 + Br$.

Molybdänsesquibromür, Mo_2Br_3.

Wo immer das Bromid zu erwarten wäre, bildet sich diese überhaupt von allen am leichtesten zu erhaltende Verbindung, somit nicht nur beim Ueberleiten von Bromdampf über metallisches Molybdän, sondern auch bei Anwendung von einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle. Stellt man aus dem letzteren Materiale das Chlorid dar, so ist gutes Kohlenfeuer nöthig, um die sonst beinahe ausschliessliche Bildung der leichtflüchtigen (braunen und grünen) Oxychloride zu vermeiden. Hier aber tritt schon

bei der Hitze einer einfachen Spirituslampe sogar das Sesquibromür als Hauptproduct auf, ohne dass die Entstehung von Oxybromid besondere Unannehmlichkeiten veranlasst.

Das zum Darstellen des Chlorides vortheilhafteste Material, das Zweifach-Schwefelmolybdän kann indessen zur Bereitung des Sesquibromürs nicht angewandt werden, weil es von Brom kaum angegriffen wird.

Die Farbe des Sesquibromür ist schwärzlich grün, während, wie bekannt, die entsprechende Chlorverbindung eine rein kupferrothe Farbe besitzt. Es tritt selten in gesondert ausgebildeten, kürzeren Krystallnadeln auf, sondern meistens in zähen, dicht zusammengefilzten Massen aus haarfeinen, in einander gewebten langen Nadeln, gewissen Varietäten von Asbest, die Weichheit ausgenommen, täuschend ähnlich. Gewöhnlich wird die Sublimationsröhre, wenn auch von grösstem Kaliber, dadurch zuletzt gänzlich verstopft, so dass die verstopfende Masse weder Gasen noch Flüssigkeiten den Durchgang gestattet und nur mit bedeutender Kraftanstrengung herausgepresst werden kann. Eine Umsublimirung der Verbindung ist wegen der grossen Schwerflüchtigkeit kaum ausführbar. Bei starker Glühhitze zerfällt sie überdem in Bromür und freies Brom, das aber wahrscheinlich aus dem im ersten Stadium neben Bromür entstehenden und sogleich sich zersetzenden Bromid herrühren möchte, etwa nach den Formeln:

1) $Mo_2Br_3 = MoBr + MoBr_2$,

2) $2MoBr_2 = Mo_2Br_3 + Br$ u. s. w.

Uebrigens zeichnet sich das Sesquibromür durch grosse Beständigkeit aus. Von Wasser wird es sogar nicht benetzt, geschweige denn wirklich gelöst. Wirft man den filzartig zusammengeballten Klumpen ins Wasser, so schwimmt er wie ein Kork auf der Oberfläche und erscheint aus dem Wasser genommen beinahe so trocken wie vorher. Weder von kochender Chlorwasserstoffsäure wird es merkbar angegriffen, noch von verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Verdünnte Alka-

lien wirken auch langsam ein, scheiden aber beim Kochen schwarzes Hydrat unter vollständiger Zersetzung ab.

Die früher von mir aufgestellte Formel für das rothe sogenannte Molybdänchlorür wird durch die Analyse der fraglichen Bromverbindung weiter bestätigt:

Anal. 1. 0,332 Grm., durch kaustisches Natron zersetzt, gaben 0,555 AgBr.

2. 0,222 Grm., mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, gaben 0,377 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Mo	= 27,71	—	—
Br	= 72,29	71,14	72,26
	100,00		

Molybdänbromür, $MoBr(Mo_3Br_2, Br)$,

bildet sich, wie schon angeführt, theils beim Glühen des Sesquibromürs, theils direct aus Metall bei Hinüberleiten von Brom.

Es ist im letzteren Fall zu suchen in der auch bei stärkster Hitze nicht zu verflüchtigenden, gelblichroth gefärbten, zusammengebackenen Masse, die je nach der verschiedenen Wärme, der Verdünnung des Bromdampfs u. s. w. in grösserer oder geringerer Menge an der Stelle des Metalls zurückbleibt.

Zur Reinigung wird die Substanz mit Wasser behandelt, wobei sie in feines Pulver zergeht. Die etwa noch vorhandenen Metalltheilchen lassen sich somit durch Schlämmen absondern.

Analyse. 0,2475 Grm. geschlämmte Substanz in einer Kugelröhre über Kohlensäure bei 100° getrocknet wurde mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen. Die klare Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. MoS_3 bei 100° getrocknet = 0,276 Grm. Davon 0,266 Grm. in Wasserstoff geglüht = 0,165 MoS_2, enthält 0,0973 Mo. Also Rest 0,010 MoS_3, enthält 0,0037 Mo; insgesammt 0,101 Grm. Mo. Die rückständige Lösung gab mit Silbersalz 0,398 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	= 36,55	36,79
Br	= 63,45	61,70
	100,00	98,49

Es ging geraume Zeit vorüber, ehe ich die wahre Natur dieser sonderbaren Substanz ausfindig machte. Meine späteren Erfahrungen über diese Verbindung, durch die bald folgende Entdeckung des Chlorürs bereichert, sind schon früher (dies. Journ. LXXVIII, 83) in einer Abhandlung „über unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten", in ihren Hauptzügen besonders mitgetheilt.

Im übrigen auf die citirte Abhandlung verweisend, will ich nur der Vollständigkeit wegen das Folgende besonders herausheben.

Es lassen sich die Reactionen des Molybdänbromürs nur durch die Annahme eines selbstständigen, zusammengesetzten Radicales, Mo_3Br_2, *Bromomolybdän*, genügend erklären. Ich setze also das Molybdänbromür gleich Mo_3Br_2, Br, *Bromomolybdänbromid.*

In Wasser und Säuren überhaupt unlöslich, löst sich die Substanz sehr leicht in kochenden, verdünnten Alkalien. Die rein gelbe Lösung enthält das *Bromomolybdänoxyd* an Alkali gebunden:

$$Mo_3Br_2, Br + 2KO, HO = KBr + KO, Mo_3Br_2, O.$$

Wird diese Lösung sich selbst überlassen, so krystallisirt allmählich das Oxydhydrat, $Mo_3Br_2, O + 9HO$, in glänzend gelbrothen Kryställchen aus. Beim Sättigen mit Kohlensäure (oder Essigsäure) wird das Hydrat $Mo_2Br_2, O + 3HO$ amorph ausgefällt.

Dieses Hydrat löst sich in starken Sauerstoffsäuren, geht aber äusserst leicht zur unlöslichen Modification über.

Wird die alkalische Lösung mit Wasserstoffsäuren behandelt, so fällt die *Haloidverbindung* bald unlöslich aus, z. B.:

$$KO, Mo_3Br_2, O + 2HCl + HO = HCl + Mo_3Br_2, Cl + 3HO;$$

bei den schwächeren Säuren gewöhnlich mit *basischen Salzen* vermengt.

Concentrirte Alkalien bewirken eine vollständige Zersetzung des Bromürs, z. B.:

$$Mo_3Br_2, Br + 3KO, HO = 3KBr + 3MoO, HO,$$

wie ich bis auf Weiteres dieses niedrigste Molybdänoxyd am einfachsten bezeichne.

4) *Molybdänbioxybromid*, $MoBr_3 + 2MoO_3$ oder $MoBrO_2$.

Diese in allen Theilen dem Bioxychlorid von Rose entsprechende Verbindung wird auch auf gleiche Weise am vortheilhaftesten dargestellt, nämlich durch Hinüberleiten von Bromdampf über erhitztes Molybdänoxyd:

$$MoO_2 + Br = MoO_2Br.$$

Will man das Brom vermeiden, so lässt sich auch die Verbindung auf die Weise darstellen, dass man Molybdänsäure mit Borsäure oder Phosphorsäure zusammenschmilzt und nachher die zerriebene Masse mit Bromkalium erhitzt. Der Vorgang lässt sich ganz einfach erklären durch die Gleichung:

$$MoO_3 + BO_3 + KBr = KO, BO_3 + MoO_2Br.$$

Nur wenn sich die Substanz auf einer vorher erhitzten Stelle des Rohres langsam absetzt, tritt sie in mehr ausgebildeten Krystalltafeln auf; bei rascher Sublimirung in undeutlich krystallinischen Schuppen. Farbe schön gelbroth, mit eigenthümlichem Fettglanz. In freier Luft deliquescirt das Oxybromid und giebt mit Wasser sehr leicht eine farblose Lösung unter schwacher Wärmeentwickelung.

Anal. 1. 0,375 Grm., in Wasser gelöst und mit Salpetersäure sauer gemacht, gaben AgBr, mehrere Male mit Ammoniak und Salpetersäure behandelt = 0,492 Grm.

2. 0,713 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,943 AgBr.

3, 0,165 Grm. Die Lösung mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff übersättigt gaben 0,130 MoS_3. 0,122 Grm. davon in Wasserstoff geglüht gaben 0,084 MoS_2, enth. 0,0495 Mo. Rest 0,008 Grm., enthielt demnach 0,0033 Mo; also in Summa 0,0528 Mo. Die Lösung gab 0,216 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
Mo	= 32,42	—	—	32,00
Br	= 56,32	55,83	56,24	55,70
O	= 11,26	—	—	—
	100,00			

XLIX.

Die Oxydationsproducte der Fette und fetten Säuren.

Die Mittheilungen von Wirz über diesen Gegenstand (s. dies. Journ. LXXIII, 263) haben A. E. Arppe zu neuen Untersuchungen veranlasst (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 143), da die Beschreibungen Wirz's über die Eigenschaften der analysirten Säuren nicht den Eindruck homogener Substanzen machten. Der Verf. ist denn auch in der That zu dem Resultat gelangt, dass die Oxydationsproducte, welche Laurent unter den Namen Lipinsäure, Adipinsäure etc. beschrieben hat, mehr oder weniger stark mit Bernsteinsäure verunreinigte Säuren sind, und diess gilt auch von den Wirz'schen Präparaten. Die Trennung der nicht geringen Anzahl Säuren von einander ist mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, dass der Verf. auch jetzt noch nicht zu befriedigendem Resultat gelangt zu sein scheint. Die Analysen über die isolirten Säuren, von deren Reinheit er überzeugt sein konnte, theilt er gegenwärtig noch nicht mit.

Die Methode, welche bei der vorliegenden Untersuchung zur Trennung der verschiedenen Säuren angewendet wurde, beruhte wesentlich auf deren ungleicher Löslichkeit in Aether und Wasser und der leichten Sublimirbarkeit der Bernsteinsäure. Besonders benutzte man das Verhalten des geschmolzenen und fein gepulverten Säuregemisches gegen kalten Aether.

Ueber die Lipinsäure scheint kein Zweifel mehr zulässlich, dass sie eine etwas unreine Bernsteinsäure sei; damit stimmt ihr Schmelzpunkt (nahe 180°), die Fällbarkeit ihres sauren Ammoniaksalzes durch Kupfervitriol, die Sublimirbarkeit bei 100° und selbst Wirz's Analyse (47,4 C und 5,1 H) nähert sich der Zusammensetzung der wasserfreien Bernsteinsäure (48 C, 4 H) mehr, als die Zahlen, welche derselbe in seinen 4 Analysen der Lipinsäure erhielt, unter einander. Dasselbe gilt von der so

genannten Pimelin- und Adipinsäure, wovon der Verf. aus mehreren Portionen die Sublimate gesammelt und mit der Bernsteinsäure identisch befunden hat.

Das Material zur Oxydation war die Oelsäure des sogenannten Stearinöls, welche an Kali gebunden, durch Salzsäure wieder ausgeschieden, gewaschen und durch Abkühlen von den festen Säure einigermaassen befreit wurde. Die Oxydation wurde nach Laurent vollführt.

Die eingedampfte gelbe Lösung gab zuerst ein körniges Pulver, welches nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt 127° besass und für Korksäure gelten musste. Sie ist aber noch verunreinigt und die äussere Gestalt der reinen Korksäure ist eine ganz andere, als man bisher annahm. Wenn man die geschmolzene Substanz pulvert und einige Male mit kaltem Wasser behandelt, so zieht dieser einen Theil aus und und der Rückstand liefert, aus heissem Wasser krystallisirt, zolllange, spröde Nadeln der Korksäure von 145° Schmelzpunkt, die nur schwer in Wasser und Aether, leicht in Weingeist sich lösen und daraus in sternförmigen Gruppen sich ausscheiden. — Die von Aether ausgezogene Säure ist vermuthlich Azelainsäure.

Die zweite Krystallisation der Hauptmutterlauge lieferte ebenfalls ein körniges Pulver, welches dem ersten sehr ähnlich war, aber schon unter 100° schmolz. Es wurde in Weingeist gelöst, daraus mit Wasser niedergeschlagen und mit lauwarmem Wasser behandelt. Dabei blieb ein gelbliches Oel zurück und die Lösung gab farblose durchsichtige Krystallblätter von 103° Schmelzpunkt, welcher auch nach Umkrystallisiren aus Aether so blieb. Sie sind fettig, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und scheinen Azelainsäure zu sein. Die Waschwässer davon, für sich verdampft, gaben eine Anzahl Krystallanschüsse, die mit Ausnahme eines einzigen (der Bernsteinsäure war) in einen schwerer und einen leichter schmelzbaren Theil vereinigt und für sich der Sublimation unterworfen wurden. Der erstere gab wenig, der zweite gar keine Bernsteinsäure. Jeder für sich in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, zur Trockne ge-

bracht und geschmolzen, wurde nun mit Aether behandelt, welcher das Meiste löste. Die unlöslichen Rückstände nahm man in Wasser auf und erhielt aus dem des ersteren Theiles schöne Krystalle von Korksäure, aus dem des zweiten eine körnige bei 140° schmelzende Krystallmasse, welche wahrscheinlich aus Korksäure bestand, verunreinigt mit der in Aether leicht löslichen Säure. Diese stellt ein feines Pulver dar, welches bei 90° schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Die dritte Krystallisation der Hauptmutterlauge gab eine stark saure Körnermasse, die von dem öligen Körper begleitet war. Mit eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und erhitzt, stiess er ein reichliches Sublimat von Bernsteinsäure aus. Da aber hierbei Verkohlung drohte, so löste man den Rückstand in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, trocknete das Filtrat ein, schmolz den Rückstand, löste in Wasser und schüttelte mit Aether. Sowohl die ätherische, als die wässrige Lösung wurden eingetrocknet, die Masse von neuem sublimirt und mit dieser Operation so lange fortgefahren, bis alle Bernsteinsäure entfernt war. Hierauf löste man beide Rückstände, jeden für sich, in Wasser, entfärbte durch Thierkohle, dampfte ein, schmolz und extrahirte das feine Pulver mit kaltem Aether. Der Rückstand, welcher hierbei von der wässrigen Lösung geblieben war, gab aus heissem Wasser blättrige, glänzende, spröde, bei 155° schmelzende Krystalle, die der Oxypyrolsäure (s. d. Journ. LXVI, 371) ähnlich, aber wahrscheinlich eine besondere Säure sind. — Der Rückstand von der ätherischen Lösung, welcher nach der Extraction mit Aether hinterblieben war, gab aus wässriger Lösung eine weiche Krystallisation mit den Eigenschaften der Adipinsäure, aber bei erneutem Schmelzen und Behandeln mit Aether hinterliess er nichts anderes, als die aus Wasser in grossen Blättern anschiessende besondere Säure, die der Oxypyrolsäure ähnlich. — Was der Aether aus beiden Theilen gezogen hatte, war eine in Körnern abgesetzte Substanz.

Die vierte Krystallisation der Hauptmutterlauge lieferte eine mit viel Oel verunreinigte Masse, die nach Abspülen mit

kaltem Wasser und Behandeln wie im vorigen Falle, viel Bernsteinsäure, körnige in Aether lösliche Säuren und nur sehr wenig der besonderen blättrigen Säure gab.

Die letzte schmierige Masse enthielt viel schwefelsaures Kali und Chlorkalium, welche durch Aether-Weingeist gefällt wurden, und ausserdem freie Schwefelsäure, welche vielleicht die Ursache von der angeblichen leichten Aetherificirbarkeit der Pimelin- und Adipinsäure ist. Sonst fand sich fast nichts vor als Bernsteinsäure und gelbes Oel.

Alle im Laufe der Untersuchung erhaltenen Aetherextracte gaben körnige Krystalle zwischen 105 und 140° Schmelzpunkt. Aus ihnen insgesammt wurde zuerst die Bernsteinsäure entfernt, dann successiv drei Aetherlösungen erhalten und ein in Aether unlöslicher Rückstand, in welchem sich wieder die oben angeführte besondere grossblättrige Säure vorfand. Die erste der drei Aetherlösungen enthielt eine pulverige, bei 90° schmelzende, wahrscheinlich mit der schon früher erwähnten identischen Säure. Die zweite gab bei der Destillation ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches aus wässriger Lösung Körner von 135° Schmelzpunkt absetzte. Eben so verhielt sich der Rückstand in der Retorte und die aus der dritten Aetherlösung sich ausscheidende Säure. Die kleinen harten Körner von 135° Schmelzpunkt scheinen der Pimelinsäure nahe zu stehen.

Die früheren Angaben des Verf. (s. dies. Journ. LXVI, 371)!, dass die Oxypyrolsäure bald körnig bald blättrig krystallisire ist irrig. Vielmehr verwandeln sich die Körner leicht durch Salpetersäure in die Blätter, und es waren zwei verschiedene Säuren, welche der Verf. früher unter den Händen gehabt. Wirz's Annahme, dass des Verf. Oxypyrolsäure nichts als Pimelinsäure sei, ist nicht hinlänglich erwiesen, denn die Pimelinsäure scheint jener Umwandlung durch Salpetersäure nicht unterworfen zu sein. Immerhin stimmt die körnige Oxypyrolsäure mit Wirz's Pimelinsäure in der Zusammensetzung gut überein, nur legt der Verf. seiner eigenen Analyse keine besondere Glaubwürdigkeit bei.

L.
Ueber Azobenzol und Benzidin.

Einen Beitrag zur Kenntniss dieser Körper hat P. W. Hofmann geliefert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 362).

Die Formel, welche Mitscherlich dem Azobenzol gab, $C_{12}H_5N$, haben schon Gerhardt und Laurent verdoppelt, obwohl in der blossen Darstellung der beiden Nitroverbindungen kein hinlänglicher Grund dazu vorlag. Inzwischen hat der Verf. durch seine gegenwärtigen Untersuchungen sich dieser Ansicht anzuschliessen bewogen gefunden. Er hat zunächst die Dampfdichte bestimmt und dieselbe = 6,50 gefunden, was mit der Voraussetzung einer Verdichtung auf 4 Vol. in 1 Vol. der gasförmigen Substanz zu der Formel $C_{24}H_{10}N_2$ führt, deren Dampfdichte berechnet = 6,12 ist. Der Siedepunkt dieses Körpers ist 293° C., nicht, wie Mitscherlich angiebt, 193° (wahrscheinlich ein Druckfehler).

Wenn aber das Aequivalent des Azobenzols $C_{24}H_{10}N_2$ ist, so muss auch das des Benzidins, $C_{12}H_6N$, doppelt so gross sein, denn diese Base bildet sich durch Reduction des Azobenzols und dieses entsteht aus jener durch salpetrige Säure, so dass die enge Beziehung beider nicht zu verkennen ist.

Der Verf. hat nun weitere Versuche angestellt, um die Classe der Basen zu ermitteln, zu denen das Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, gehört, und ist zu dem Schluss gelangt, dass es ein Diamin sei, in welchem noch 4 Atome Wasserstoff ausgewechselt werden können, also die Formel $\left.\begin{matrix}C_{24}H_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ besitzt. Dieses hat er durch Aethylirungen dargethan.

Wenn Benzidin in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl bei 100° behandelt wird, so erhält man beim Verdampfen der Lösung ein krystallinisches Jodür, $\left.\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$, aus welchem Ammoniak eine dem Benzidin ähnlich krystallisirte Base fällt. Diese schmilzt bei 65° C., erstarrt bei

60° C. und besteht aus $C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N_2$, ist also *Diäthylbenzidin.* Sie liefert schön krystallisirbare Salze, und ihr Platindoppelsalz, welches schwer löslich ist, besteht aus $C_{32}H_{22}N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$.

Wird das Diäthylbenzidin mit Jodäthyl behandelt, so erhält man grosse vierseitige Tafeln des Jodürs $C_{40}H_{30}N_2J_2$, welche in wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt werden und die neue Base, das *Teträthylbenzidin* abscheiden. Diese Base gleicht äusserlich den beiden vorigen, schmilzt bei 85° C., erstarrt bei 80°, giebt ebenfalls schön krystallisirbare Salze, darunter das salzsaure Platindoppelsalz aus $C_{40}H_{30}N_2Cl_2 + 2PtCl_2$ besteht.

Weitere Einwirkung des Jodäthyls auf das Teträthylbenzidin lässt sich nur schwer bewerkstelligen, dagegen wirkt das Jodmethyl sehr kräftig auf die Base ein. Nach kurzer Digestion erhält man schöne Krystalle des Jodürs $C_{44}H_{34}N_2J_2$, welche in absolutem Alkohol schwer, in Weingeist etwas besser, in heissem Wasser leicht sich lösen und daraus in langen Nadeln wieder anschiessen. Ammoniak fällt die Lösung nicht, aber Silberoxyd zersetzt sie zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die mit Säuren sehr schön krystallisirbare Salze liefert. Das Platindoppelsalz besteht aus $C_{40}H_{34}N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$.

Die vorstehenden Thatsachen lassen keinen Zweifel übrig, dass das Benzidin nach der üblichen Bezeichnungsweise Hofmann's ein primäres Diamin sei, in welchem die Atomgruppe $C_{24}H_8$ 2 Aeq. Wasser des Doppelammoniaks substituirt, und die abgeleiteten Verbindungen enthalten die übrigen 4 Aeq. Wasserstoff, durch Aethyl resp. Methyl ersetzt. Die Formeln sind demnach:

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{Benzidin.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{Diäthylbenzidin.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{Teträthylbenzidin.}$$

$$\left.\begin{array}{r}C_{24}H_8\\H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2J_2 \quad \text{Benzidinjodür.}$$

$$\left.\begin{array}{r}C_{24}H_8\\(C_4H_5)_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2J_2 \quad \text{Diäthylbenzidinjodür.}$$

$$\left.\begin{array}{r}C_{24}H_8\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2J_2 \quad \text{Teträthylbenzidinjodür.}$$

$$\left.\begin{array}{r}C_{24}H_8\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\(C_2H_3)_2\end{array}\right\}N_2J_2 \quad \text{Bimethylteträthylbenzidinjodür.}$$

LI.

Ueber das Benzil.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'Acad. imp. des sciences de St. Petersbourg.)

Es ist bekannt, dass das Benzoin sich unter dem Einflusse oxydirender Substanzen (z. B. Chlor und Salpetersäure) leicht in Benzil verwandelt, indem es Wasserstoff verliert; es ist diess eine reine Reaction, welche nach der Gleichung $C_{14}H_{12}O_2 - H_2 = C_{14}H_{10}O_2$ vor sich geht.

Ich habe nun gefunden, dass auch die Wiedererzeugung des Benzoins aus dem Benzil sehr leicht vor sich geht; auch dabei findet eine reine Reaction statt, es bilden sich keine Nebenproducte und man erhält eine der angewendeten Menge Benzil nach obiger Gleichung entsprechende Menge Benzoin.

Das Benzil löst sich ziemlich leicht in starker Essigsäure auf, und der Process der Umwandlung geht in die-

ser Lösung mit Hülfe metallischen Eisens leicht vor sich. Auf 1 Theil Benzil in 6 Theilen Essigsäure von 1,065 spec. Gew. gelöst nimmt man 1 bis 2 Theile Eisen, und kocht so lange, bis die Flüssigkeit durch die sich in ihr bildenden feinen weissen Nadeln von Benzoin beinahe gesteht; dann hat man nur nöthig, die breiartige Masse von dem rückständigen Eisen abzugiessen, nach dem Erkalten das Ausgeschiedene mit Wasser auszuwaschen und aus Alkohol umzukrystallisiren, um ganz reines Benzoin mit allen seinen Eigenschaften zu haben, durch welche es leicht ist sich zu überzeugen, dass man es nicht mit irgend einem anderen Körper zu thun hat.

Benzil giebt in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Zink ebenfalls sehr leicht Benzoin. Als ich 1 Th. Benzil in 4 Th. heissen 85proc. Alkohols löste, dieser Lösung zuerst ungefähr einen Theil granulirtes Zink, dann aber allmählich in kleinen Mengen einen Theil starke Chlorwasserstoffsäure zusetzte und erhitzte, erhielt ich, wenn die Reaction nicht zu weit geführt worden war, aus der Lösung reines Benzoin in einer dem angewandten Benzil entsprechenden Menge.

In einer meiner früheren Arbeiten habe ich nachgewiesen, dass das Benzoin Wasserstoff enthält, auf dessen Kosten die Copulation des Benzoins mit Chlorverbindungen der Säuregruppen vor sich geht, d. h. ein Molekül Wasserstoff im Benzoin kann leicht durch Säuregruppen substituirt werden, während das aus dem Benzoin durch Verlust von Wasserstoff hervorgehende Benzil dieser Reaction nicht mehr fähig ist. Indem ich das Benzil der Einwirkung verschiedener Körper unterworfen habe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass der Wasserstoff in ihm eine innig verbundene Gruppe bildet, auf deren Rechnung keine Reaction mehr vor sich geht, und dass durch Fünffach-Chlorphosphor in ihm nicht Wasserstoff, sondern direct Sauerstoff substituirt wird. Diese Reaction ist rein und geht nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_2 + PhCl_5 = C_{14}H_{10}OCl_2 + PhCl_3O$$

vor sich. 16 Grm. ganz reines, zwei Mal aus Alkohol und

aus Aether umkrystallisirtes Benzil wurden mit 17 Grm. Fünffach-Chlorphosphor*) in eine Retorte gebracht und diese bis zum Schmelzen des Benzils erhitzt, wobei die Reaction unter Bildung von Phosphoroxychlorid begann; von Chlorwasserstoffsäure bemerkte man keine Spur. Nach Beendigung der Reaction hatte man eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Austreiben allen Phosphoroxychlorids und nach dem Auswaschen zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser zu einer festen weissen krystallinischen Masse erstarrte. Der bis zum Verschwinden der sauren Reaction in dem Waschwasser ausgewaschene und dann gut getrocknete weisse Körper wog 20 Grm., nach obiger Gleichung aber sollte man 20,190 Grm. erhalten; ich habe diese Operation mehrmals wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Wenn man auf einmal eine grössere Menge Benzil nimmt, z. B. 64 Grm., so muss man vorsichtig beim Erhitzen verfahren, und nicht, um die Operation zu beschleunigen, zu stark erhitzen.

Der erhaltene weisse Körper, welchen wir Chlorbenzil nennen wollen, löst sich sehr leicht in Aether, und zwar schneller und in grösserer Menge in kochendem als in kaltem; in letzterem lösen sich beinahe gleiche Gewichtstheile. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt er beim Verdampfen bei der gewöhnlichen Temperatur in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche sehr dicke (2—3 Linien), aber gewöhnlich kurze 4seitige rhombische, und 6seitige aus dem rhombischen Prisma entstandene Prismen bilden. Die feinen Krystalle, welche sich aus der in der Wärme gesättigten ätherischen Lösung beim Erkalten absetzen, haben das Ansehen von rhombischen Tafeln.

In Alkohol löst sich der Körper schwieriger als in Aether und in 10 Th. 83procentigen kalten Weingeistes bleibt

*) Die Formel verlangt auf 210 Th. Benzil 209 Th. Fünffach-Chlorphosphor, es ist aber besser etwas mehr von letzterem zu nehmen, weil sonst gegen das Ende der Reaction sehr stark erhitzt werden muss, wodurch das Gemenge sich bräunt, ein Theil des gechlorten Körpers sich verändert und Chlorbenzoil auftritt, dessen Gegenwart sich sogleich durch den Geruch zu erkennen giebt.

nur ungefähr ein Theil gelöst; heisser Alkohol löst viel mehr davon auf, und zwar 83procentiger fast gleiche Theile, in stärkerem und schwächerem aber löst sich verhältnissmässig mehr oder weniger. Die aus der alkoholischen Lösung sich absetzenden Krystalle sind kleiner als beim Aether, haben aber eine und dieselbe Form, d. h. es sind entweder rhombische Tafeln oder rhombische Prismen; die aus heisser concentrirter Lösung haben immer die erstere Form.

In Wasser, sowohl in kaltem als in kochendem, ist der Körper unlöslich. Er schmilzt bei +71° C.; wenn er unter Wasser oder unter Alkohol geschmolzen worden ist, bleibt er lange flüssig, zuweilen sogar noch beim Abkühlen bis zur gewöhnlichen Temperatur. An der Luft fängt er ungefähr bei +65° C. an, in grossen blattartigen rhombischen Tafeln zu krystallisiren; war er erhitzt worden, so bleibt er auch noch bei niedrigeren Temperaturen flüssig. Bei der Destillation zersetzt er sich und man erhält ein flüssiges Product, welches unter anderem auch Chlorbenzoyl enthält.

Die Elementaranalyse des Chlorbenzils führt zur Formel $C_{14}H_{10}OCl_2$.

I. 0,687 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,744 Grm. Chlorsilber = 26,78 p.C. Chlor.

II. 0,880 Grm. gaben 0,950 Chlorsilber = 26,70 p.C. Chlor.

III. 0,521 Grm. gaben 1,207 Grm. Kohlensäure = 63,14 p.C. Kohlenstoff; und 0,183 Grm. Wasser = 3,90 p.C. Wasserstoff.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	168	63,39	63,14
H_{10}	10	3,77	3,90
O	16	6,05	—
Cl_2	71	26,79	26,78 u. 26,70
	265	100,00	

In starker Salpetersäure löst sich das Chlorbenzil ziemlich leicht unter Erwärmung auf; kocht man diese Lösung oder besser den Körper mit nicht zu starker Salpetersäure, so entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und nach

dem Vermischen mit Wasser fällt reines Benzil nieder, welches man leicht an seiner Krystallform, seinen physikalischen Eigenschaften und seinem Verhalten zu einer alkoholischen Aetzkalilösung erkennen kann. Diese Reaction kann man daher in Bezug auf das Chlorbenzil und das Benzil durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + NHO_3 = C_{14}H_{10}O_2 + NHO_2Cl_2:$$

sie ist rein und die Menge des erhaltenen Benzils entspricht, wenn man nicht zu starke Säure genommen und zu lange erwärmt hat, der des angewendeten Chlorbenzils. Bei einem Versuche gaben 4 Grm. Chlorbenzil 3,150 Grm. Benzil, die Rechnung verlangt aber 3,169 Grm. Eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silber bringt unter Ausscheidung von Chlorsilber dieselbe Wirkung hervor, aber langsamer und nur bei anhaltendem Kochen; andere Silbersalze, eben so wie eine alkoholische Lösung von essigsaurem Blei, scheinen bei der Siedhitze des Alkohols gar keine Einwirkung zu äussern.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Aetzkalis auf das Chlorbenzil; mischt man heisse alkoholische Lösungen beider zusammen, so krystallisirt in dem Gemische beim Erkalten benzoësaures Kali, beim Vermischen der Lösung mit Wasser aber scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher alle Eigenschaften des Bittermandelöls besitzt.

Nimmt man eine kalte Auflösung von einem Theile des gechlorten Körpers in 4 Th. Alkohol und 2 Th. Aether (letzteren nahm ich nur, um nicht zu viel alkoholische Flüssigkeit zu haben) und eine ebenfalls kalte alkoholische Lösung von Aetzkali, in dem Verhältnisse, dass auf $C_{14}H_{10}OCl_2$ nicht mehr als 3KHO, und auf 1 Th. Kali 2 bis 3 Th. Alkohol kommen, so findet bei der Vermischung dieser Lösungen eine Erwärmung statt, welche jedoch so gering ist, dass die Flüssigkeit trotz ihres Gehaltes an Aether nicht zum Kochen kommt; die Mischung färbt sich gelblich, und die alkalische Reaction ist selbst nach einigen Stunden noch nicht verschwunden; verjagt man aber nun den Aether durch einen Strom Kohlensäure, und vermischt dann die Flüssigkeit mit Wasser, so findet

man, dass der gechlorte Körper verschwunden ist, wenigstens schlägt das Wasser einen ölartigen Körper nieder, und also geht die Zerlegung auch in der Kälte vor sich. Wendet man zu wenig Kali an, so findet man in dem bei der Destillation des ölartigen Körpers mit Wasser bleibenden Rückstande auch eine Quantität unzerlegten Chlorbenzils.

Nimmt man eine heisse alkoholische Lösung von Chlorbenzil, mischt diese mit einer hinreichenden Menge einer alkoholischen Aetzkalilösung, und befördert durch Erwärmen die gegenseitige Einwirkung der beiden Körper, welche nicht plötzlich vor sich geht, so findet man, dass nach einiger Zeit die alkalische Reaction der Flüssigkeit beinahe verschwunden ist; giesst man nun eine gleiche Menge Wasser dazu und verjagt den grössten Theil des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur, so erhält man immer eine fast 40 p.C. vom Gewichte des zersetzten Chlorbenzils betragende Menge des ölartigen Körpers. Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher dieses Oel sich ausscheidet, enthält ein Kalisalz, dessen Säure bei der Fällung der heissen Lösung durch Salpetersäure mit allen Eigenschaften der Benzoësäure krystallisirt; zum Beweise ihrer Identität habe ich den Silbergehalt im Silbersalze bestimmt.

0,537 Grm. aus heisser Lösung krystallisirten Silbersalzes gaben 0,253 Grm. Silber = 47,11 p.C.; das benzoësaure Salz soll der Berechnung zufolge 47,16 p.C. enthalten. Von 100 Th. des zersetzten gechlorten Körpers erhält man bis 45 Th. dieser Säure; das Chlor bleibt in der wässrigen Lösung und kann daraus sogar quantitativ bestimmt werden. Die ölige Flüssigkeit ist reines Bittermandelöl, wie man sich leicht durch Vergleichung aller Eigenschaften der beiden Körper überzeugen kann. Kochpunkt, Löslichkeit, Verbindung mit schwefligsaurem Natron, Fähigkeit der Verwandlung in Benzoësäure und endlich in Benzoin, aus welchem Benzil und Benzilsäure dargestellt wurden, alles diess bestätigt auf eine unzweifelhafte Weise die Identität des bei obiger Reaction erhaltenen Oels mit dem Bittermandelöle. Bei der Gewichtsbestimmung der bei der Zersetzung des Chlorbenzils durch Aetz-

kali auftretenden Benzoësäure und des Oeles ist auf ihren bekannten Löslichkeitsgrad in Wasser Rücksicht genommen worden. Berücksichtigt man die Eigenschaften und die Mengen der in der angeführten Reaction sich bildenden Körper, so kann man sie durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 3KHO = C_7H_6O + C_7H_5KO_2 + 2ClK + H_2O.$$

Es versteht sich von selbst, dass wenn man mehr Aetzkali nimmt, als gegeben ist, und die alkoholische Flüssigkeit zu lange kocht, das Bittermandelöl in Folge einer bekannten Reaction verschwinden wird. Eine vollkommene Zerlegung nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2KHO = C_{14}H_{12}O_3 + 2KCl$$

habe ich nicht erreichen können; selbst bei sehr kleinen Mengen von Aetzkali bildete sich immer Benzoësäure. Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ wurde nicht erhalten, die sich absetzende ölartige Flüssigkeit gab bei der Destillation Bittermandelöl und der Rückstand enthielt Chlor.

Wässriges Ammoniak wirkt auf Chlorbenzil nicht ein. Die Reaction des alkoholischen Ammoniaks scheint sehr complicirt zu sein, und geht nicht leicht vor sich, so dass ein grosser Theil des in dem heissen alkoholischen Ammoniak aufgelösten Chlorbenzils beim Abkühlen unverändert wieder herauskrystallisirt, wenn auch die Auflösung lange im Sieden erhalten worden war.

LII.
Chemisch-technische Beobachtungen.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

(Aus dem Port-Folio, Gedenkbuch für Bierbrauer, Branntweinbrenner, Essig-, Gummi-, Papier-, Stärkmehl-, Wein- und Zuckerfabrikanten, Landwirthe, Gutsbesitzer, Haus-Arzneikunde. Herausgegeben von J. C. Leuchs, Verlag von C. Leuchs u. Comp. in Nürnberg. Preis 2 Thlr. Vom Verf. mitgetheilt.)

Aetherbildung durch Gährung.

Rosinen, denen durch Kochen der grössere Theil des Zuckers entzogen ist, bilden bei 18° Wärme in Ballen geformt und unter eine Glasglocke gelegt Aether. Eben so unter ähnlichen Verhältnissen Fichten- oder Tannennadeln (Ameisenäther?), Traubenzucker mit aus Wasserglas gefällter Kieselerde, und Baumwolle, die mit Zucker, Weinsäure und etwas Wasser befeuchtet ist. Ueberhaupt bewirkt Weinsäure in porösen Körpern bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker und etwas Wasser stets Aetherbildung.

Einfluss des Harzes auf die Weingährung.

Kolophonium verhindert die Bildung von Essigsäure in weinigen Flüssigkeiten, ohne die Weingährung selbst zu verhindern. Der Hopfen scheint demnach seine Säurung hindernde Eigenschaften mehr seinem bedeutenden Harzgehalt zu verdanken, als seinem Gehalt an flüchtigem Oel, das bei der üblichen Brauart ohnedem meist verloren geht. Eben so scheint der Zusatz von Harz, den man in Griechenland dem Most zugiebt (das Unaufgelöste wird mit der Hefe weggeschüttet) vornehmlich den Zweck zu haben, der Säurebildung entgegen zu wirken, die bei der sorglosen Behandlung und dem heissen Klima ausserdem eintreten würde.

Einfluss des Fibrins (Faserstoffs) auf die Weingährung.

Sägespähne und *Hobelspähne* sowohl von Eichen- als Buchen- oder Fichten- und überhaupt von jedem Holz, selbst wenn sie mit Wasser ausgelaugt oder ausgekocht wurden, eben so *Splint* und *Bast* der Hölzer erregen in Zuckerlösung und besonders in solcher, die mit Weinsäure versetzt ist, Weingährung. Eben so wirken, *Baumwolle, Flachs, Hanf, Stroh* und alle anderen Faserstoffe, nur dass bei diesen, wenn keine Säure vorhanden ist, leicht auch Bildung von salpetriger Säure oder Chlor (im Fall eines Gehaltes von Kochsalz) erfolgt.

Baumwolle erregte in Traubenzuckerlösung lange Zeit keine Weingährung, endlich aber erfolgte sie unter Trübwerden der Flüssigkeit und ging später in Essiggährung über. Dieselbe Baumwolle mit Wasser ausgewaschen brachte Zuckerlösung aufs Neue in Gährung (verhält sich also wie Holzsägespähne). Zugeben von Weinsäure beförderte die Gährung, während bei Nichtvorhandensein von Säure sich oft Chlor und Salpetersäure bildet. Baumwolle mit Zucker, Wein, Säure und wenig Wasser befeuchtet bildete Aether.

Es entsteht die Frage, welcher Theil des Holzes bewirkt diese Gährung, so wie auch die Zuckerbildung im Frühjahre? Die löslichen Theile sind es nicht, denn der *Absud des Holzes* erregt keine Gährung. Im Gegentheil wirken die schleimigen und extractiven Stoffe hemmend, und die Gährung beginnt erst, wenn diese entfernt sind. Eichenholzsägespähne in Zuckerlösung gebracht bewirken *Schimmelbildung*, und erst nachdem durch diese ein Theil des Schleimes zersetzt war, erfolgte Weingährung. *Kochen der Spähne* mit Wasser macht, dass die Gährung etwas langsamer beginnt. (Vielleicht nur, weil die Spähne dadurch schleimiger werden). Sie erfolgte aber doch. Selbst achtmaliges Auskochen zerstörte die gährungserregende Kraft nicht. Ich kochte Fichtenholzspähne a) mit *Weingeist*, b) mit *Salzsäure*, c) mit *Weinsteinsäure*, d) mit *Natronlösung*, und entfernte die anhängenden Theile durch öfteres Auswaschen mit heissem Wasser. Alle diese Spähne er-

regten die Weingährung, wenn gleich die mit Natron behandelten ungleich später, und erst als ich etwas Weinsäure zugab. (Wahrscheinlich hatten sie etwas Natron zurückgehalten.)

Demnach sind es nur die festen Theile des Holzes, also die Faser, oder ein unlöslicher Theil derselben, welche die Gährung erregen, und merkwürdig ist es, dass sie diese Eigenschaft mit anderen Körpern gemein haben, die auch das Gerüste vieler Körper bilden, mit der *Kieselerde*, den *Knochen* des thierischen Körpers.

Einfluss des Hopfens auf die Weingährung.

Hopfendolden mit Wasser übergossen gähren bald und lebhaft; doch entwickelte sich schon nach drei Tagen ein urinöser (fauliger) Geruch, wie der der Indigküpe. Man gab nun zu einem Theil Traubenzucker, zu dem anderen Traubenzucker und Mandelkleie. Beide gohren lebhaft und wurden später zu sehr gutem Essig, wobei zugleich aller bittere Geschmack bei dem mit Mandelkleie versetzten verschwand. Die Mandelkleie dient daher, den *Bitterstoff des Hopfens zu zerstören.* Uebrigens zeigt dieser Versuch, dass der bittere Stoff des Hopfens (es ward bester Spalter angewandt) ganz der gewöhnlichen Meinung entgegen, *weder die Gährung hindert* (er befördert sie sogar), noch die *Bildung* von *Säure* (Essig) aufhält. Der bittere Stoff hindert an sich die Wein- und Essiggährung nicht und es ist daher ganz unnöthig, das Bier bitter zu machen, um ihm Haltbarkeit zu geben.

Einfluss der Gerbsäure auf die Weingährung.

Gerbsäure in Wasser gelöst schimmelt unter Entwickelung eines eigenthümlichen nicht angenehmen Geruchs. In Zuckerlösung erregte sie die Gährung wenig. Die Flüssigkeit schimmelte, verlor mit der Zeit den bitterlich zusammenziehenden Geschmack und bildete Essig-, Gallus- und Milchsäure. Zu hefenhaltigen Flüssigkeiten gesetzt befördert sie die Weingährung, indem sie die zur Ammo-

niakgährung geneigten gallertigen Theile niederschlägt (dabei gähren die Flüssigkeiten mit weniger Schaum), und ist daher ein nützlicher Zusatz bei Flüssigkeiten, welche die Weingährung durchzumachen haben. Doch zeigen alle gerbstoffhaltige Flüssigkeiten grosse Neigung zu Schimmelbildung.

Zerstörung des Bitterstoffs der isländischen Flechte.

Die zu Gallerte gekochte Flechte wird entbittert a) durchs Altern, d. h. wenn man sie einige Zeit stehen lässt; b) durch öfteres Ablöschen eines glühenden Eisens in derselben, c) durch Seihen über Kohle oder durch Einrühren von Kohlenpulver. In den Nordländern möchte öfteres Gefrierenlassen und Aufthauen der befeuchteten Flechte auch genügen, und die Flechte dann als Viehfutter brauchbar sein, besonders mit anderem Futter eingesäuert. Der Absud der Flechte hat grosse Neigung zum Schimmeln, hört aber damit auf, wenn die Theile, welche der Schimmelpflanze Nahrung geben, zersetzt sind. Es schimmelt daher vornehmlich nur der erste Absud der Flechte, der auch die färbenden Theile enthält. Der zweite Absud hält sich Monate lang, ohne zu schimmeln. Ein Absud, der schon ausgeschimmelt hat, ist übrigens ebenfalls entbittert.

Farbstoff der Rosskastanienblätter.

Dieselben enthalten einen gelben Farbstoff, der den der Quercitronrinde ersetzen kann.

Einfluss des Klebers auf die Weingährung.

Kleber (aus Weizenmehl abgeschieden) erregt die Gährung in Zuckerlösung, jedoch bei weitem nicht so lebhaft als Hefe. Derselbe, vorher mit etwas Wasser in faule Gährung gebracht (er entwickelte Geruch nach Käse) erregte sie etwas besser, stand jedoch der Hefe ebenfalls sehr nach. Aus Malz abgeschiedener, daher durch Keimen veränderter Kleber scheint in Zuckerlösung, sowie auch in

Stärkekleister zuerst ohne Luftentwickelung Milchsäure zu bilden, nebst etwas Essigsäure, und erst wenn diese gebildet ist, Weingährung zu veranlassen, was aufs Neue zeigt, *dass zur Weingährung stets ein saurer Körper* nöthig ist. Mit Weinsäure gekochter Kleber kam mit Traubenzuckerlösung lange Zeit nicht in Gährung, sogleich aber und lebhaft als ich Hobelspähne zusetzte.

Einfluss des Schwefels auf die Gährung.

Setzt man feingestossenen Schwefel zu Weinbeerabsud, so erfolgt die Gährung wie gewöhnlich, sie ist lebhaft, es entwickeln sich viel Blasen, und besonders viel Schwefelwasserstoff. Ist der Weinbeerabsud nicht zu sehr mit Wasser verdünnt, so wird der Geruch und selbst der Geschmack dem des Knoblauchs oder der Zwiebeln ganz ähnlich, ist er aber wässrig, so ist er mehr schwefelleberartig. Der Zucker selbst scheint dabei nur sehr langsam zersetzt zu werden, da die Flüssigkeit lange süss bleibt. Wahrscheinlich könnte man mit Vortheil mineralische Wasser, die zugleich Schwefelwasserstoff, Kohlensäure etc. enthielten, bereiten, wenn man zu gährenden Flüssigkeiten fein gestossenen Schwefel setzte und die Dämpfe, welche sich entwickeln, in Wasser auffangen wollte. Auch das Baden in einer mit Schwefel versetzten gährenden Flüssigkeit, müsste von der ausgezeichnetsten Heilkraft sein, und verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte. Trauben, die zur Beseitigung des Oïdiums mit Schwefel bestreut werden, geben Wein, der nach Schwefelwasserstoff riecht, doch verliert sich der Geruch nach einem halben Jahr indem der Schwefel durch Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure wird. Schwefel (gepulvert) zu Traubenzuckerlösung gesetzt, erregte in den ersten acht Tagen keine Gährung. Später erfolgte sie unter Trübwerden und mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit ging sehr schwer durchs Filtrirpapier, es schien sich also Gummi gebildet zu haben.

Einfluss der Kieselerde auf die Gährung.

Kieselsäure (aus Wasserglas gefällt) erregt in Zuckerlösung die Weingährung, besonders wenn man etwas Weinsäure zusetzt, und behält diese Eigenschaft fortwährend. Es entwickelte sich dabei der Geruch von Bierhefe, später Obst- oder Fruchtgeruch, der bei längerer Gährung in vollkommenen Aethergeruch überging; bei grosser Wässrigkeit der Flüssigkeit aber in den Geruch fauler Hefe.

Auch Kochen der Kieselerde mit Wasser nahm ihr die gährungserregende Kraft nicht, und solche, die schon acht Mal zur Erregung der Gährung gedient hatte, mehrmals mit Wasser ausgewaschen, trübte mit Weinsäure versetzte Zuckerlösung sogleich und brachte sie in Weingährung, wobei die Luftblasen sich aus der am Boden liegenden Kieselerde entwickelten. Eben so gährte mit Kieselerde versetzte Weingeist und Weinsäure enthaltende Zuckerlösung lebhaft, indem sich die Blasen von der am Boden liegenden Kieselerde entwickelten und unter Ausscheidung eines hefigen Schaumes.

Wasserglas durch Weinsäure in Ueberschuss zersetzt, brachte Rohrzucker ebenfalls in Gährung, unter Entwickelung von Fruchtgeruch. Hier war Weinsäure, Zucker, Kieselerde und weinsaures Natron in der Flüssigkeit.

Die Gährung wurde, als man die Flasche zupfropfte, so stark, dass sie dieselbe zersprengte.

Einfluss der phosphorsauren Kalkerde auf die Weingährung.

Durch Auskochen von Fett befreite Knochen (sogenanntes Stipp) erregten keine Weingährung in Traubenzuckerlösung, der Zucker schien sich in Schleim oder Milchsäure und etwas Essig zu zersetzen. Gab man dagegen gleich anfangs Weinsäure zu, so erfolgte lebhafte Weingährung. Eben so brachten weissgebrannte Knochen, die als Hauptbestandtheile phosphorsauren Kalk nebst etwas Aetzkalk enthalten, Zuckerlösung nur sehr wenig

in Gährung, bei Zusatz von etwas Weinsäure oder Salzsäure aber sehr gut. Auch die Knochen des Tintenfisches (*Ossa sepiae*) erregten Weingährung, unter Entwickelung eines eigenthümlichen unangenehmen Fischgeruches.

Einfluss der Talkerde auf die Weingährung.

Talkerde (aus Bittersalz durch Natron gefällt) erregte mehrere Wochen lang keine Gährung in Traubenzuckerlösung, endlich erfolgte sie, wobei alle Talkerde unter starker Blasenentwickelung in die Höhe getrieben wurde. Der Geruch war nicht so unangenehm, wie bei Thonerde und hatte mehr etwas Obstartiges. Die Fliegen meiden jedoch die Flüssigkeit.

Einfluss der Thonerde auf die Weingährung.

In reine Traubenzuckerlösung gegeben erregte Thonerde die Weingährung ohne Hefe, und diese Eigenschaft hat selbst die aus Alaun gefällte und gut mit Wasser ausgewaschene, und zwar im hohen Grade. Die Gährung erfolgte mit Entwickelung von Luftblasen aus der am Boden liegenden Thonerde, unter eigenthümlichem, faden, thierischen Geruch. Dieser Geruch scheint zu beweisen, dass die Thonerde mikroskopische thierische Körper enthält, sei es, dass sie selbst nur die Hülle von thierischen Organismen ist, oder wegen ihrer luftabhaltenden und einschliessenden Eigenschaften diese in unzersetztem Zustand erhält. Dieser Umstand würde auch ihre gährungserregende Eigenschaft erklären. Dass diese Organismen übrigens nicht durch die Schwefelsäure bei der Alaunbildung zerstört werden, spricht für ihre Kleinheit. Motten gingen der Flüssigkeit nach und ertranken in ihr, was für das Vorhandensein thierischer Theile spricht. Gab man Weinsäure zu, so erfolgte die Gährung nicht, wahrscheinlich weil die sich bildende weinsaure Thonerde sie hinderte, doch wurde die Flüssigkeit trübe und es schien Zucker in Schleim zersetzt zu werden.

Weingährung.

Alle Blüthen, Samen, Blätter der Bäume und andere Pflanzen erregen theils an sich, theils wenn der Zuckerlösung Säure (Weinsäure) zugegeben wird, Weingährung. Ohne Säure erfolgt in manchen Fällen Bildung von Milchsäure oder salpetriger Säure (bei Hollunderblüthen, Gurkenwurzeln), oder von Blausäure (bei Knochenkohle), oder von Jod und Chlor (bei Waschschwämmen). Auch Dammarharz, gestossenes Glas, Kreide (diese jedoch mehr Bildung von Milch- und Buttersäure), Pfeffer, spanische Pfefferschoten erregen Weingährung. Kleber und alle (stickstoffhaltigen) Proteïnkörper, die man bisher als Haupterreger der Gährung ansah, aber sehr wenig oder nur Milchsäuregährung. Auch in der sogenannten Hefe sind es *nicht die stickstoffhaltigen Theile derselben, welche die Weingährung erregen*, sondern nur *der fein zertheilte Faserstoff.* Auch ist es noch Niemand gelungen, aus Kleber, Eiweiss, Käsestoff oder anderen stickstoffhaltigen Körpern Hefe zu erzeugen. Im Gegentheil erscheinen gerade diese Körper, weil sie zur Fäulniss, zur Salpeter- oder Ammoniakbildung geneigt sind, als nachtheilig für die Weingährung.

Die sogenannten Gährungserscheinungen scheinen demnach nicht durch einen blos als Gährungsstoff (Hefe) wirkenden Körper hervorgebracht zu werden, sondern einfache Mischungsänderungen zu sein, hervorgerufen durch die Neigung der Körper sich zu gewissen Verbindungen zu vereinigen, also durch die chemische Verwandtschaft.

In Folge dieser Neigung ruft eine Basis (ein Alkali, eine Erde, ein Metalloxyd) die Entstehung einer Säure hervor oder das Zerfallen eines Körpers (z. B. Zucker und Wasser) in eine solche, wenn dieser Körper Bestandtheile hat, oder unter Verhältnissen ist, welche eine Säurebildung gestatten, und je nach der Natur dieser Bestandtheile bildet sich Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, salpetrige Säure, Blausäure etc.

Eben so ruft ein Körper, der Neigung hat, sich mit Kalien zu verbinden, die Entstehung dieser, also z. B. ein

Ammoniak, hervor; einer, der Neigung hat, sich mit Weingeist zu verbinden, einen Weingeist, also ein Harz, eine Säure. welch letztere mit ihm Aether zu bilden sucht.

LIII.
Notizen.

1) *Anilinroth.*

E. Kopp (*Compt. rend. LII, p.* 363) hält das durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Nitraten mit leichtreducirbarer Basis erzeugte Anilinroth für ein Triamin, welches das einfach nitrirte Trianilin darstellt:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ H_3\\ H_2NO_4\end{matrix}\right\}N_3.$$

Behandelt man das Anilin mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man einen gelbbraunen Körper, welcher die Eigenschaft eines Nitrokörpers besitzt; der Verf. hat ihn aber noch nicht vollkommen rein darstellen können. In den Trianilinen kann ein Theil des Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und Amyl ersetzt werden:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_5\\ (C_2H_3)H_2\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3,\quad \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ (C_4H_5)H_2\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3,\quad \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ (C_2H_3)_2H\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3 \text{ u. s. w.}$$

In dem Maasse als mehr Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe ersetzt wird, verschwindet das Roth und geht in ein mehr und mehr blaues Violett über. Diese Nuancen sind sehr schön zum Färben, aber noch nicht rein dargestellt. Sie sind wenig in Wasser aber reichlich in Alkohol und Essigsäure löslich. Wenn das Trianilin statt nitrirt zu werden, Chlor Brom oder Jod aufnimmt, so sind die Producte ebenfalls rothe färbende Substanzen aber von etwas verschiedenen Nuancen.

---

2) *Neues Reagens für Anilin.*

Bis jetzt diente als Reagens für Anilin ausschliesslich der Chlorkalk, welcher damit ein intensives Violett erzeugt. Ch. Mène (*Compt. rend. LII*, *p.* 311) schlägt noch ein anderes Verfahren zur Erkennung des Anilins vor. Leitet man salpetrigsauren Dampf in wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin, so färbt sich das Anilin braungelb. Fügt man sodann Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure hinzu, so entsteht eine prächtige, sehr lösliche rothe Farbe. Durch Zusatz von vielem Wasser geht sie ins Gelbe über, ein Tropfen Säure bringt die Farbe wieder hervor. Seide und Baumwolle färben sich darin vollkommen. Der rothe Körper krystallisirt sehr gut und der Verf. ist mit seiner genaueren Untersuchung beschäftigt.

---

3) *Neues Opiumalkaloid.*

Nach G. C. Wittstein (Arch. d. Pharm. Febr. 1861) existirt ausser den 8 bekannten Opiumbasen wahrscheinlich eine neunte dem Morphin ähnliche, für welche der Verf. den Namen *Metamorphin* vorschlägt; er hält es für möglich, dass sie ein Product der Umsetzung des Morphins sei.

Herr Apotheker Scharf in München hatte Rückstände von der Bereitung der Opiumtinctur nach der Mohr'schen Methode mit Kalk behandelt und dabei eine Krystallisation erhalten, die Morphin hätte sein sollen, aber in Säure gelöst mit Ammoniak keinen Niederschlag gab. Diese Substanz ist das wahrscheinlich neue Alkaloid, zu dessen genauerer Untersuchung das Material nicht hinreichte. Der Verf. empfiehlt das neue Alkaloid der Aufmerksamkeit der Morphinfabrikanten, und bittet, falls es ihnen aufstossen sollte, ihn davon in Kenntniss setzen zu wollen.

---

4) *Kavahin.*

Cuzent (*Compt. rend. LII, p.* 205) hat bereits 1854 aus der *Kava* (*Piper methysticum*) eine krystallinische Substanz dargestellt, die er Kavahin nennt. Er giebt jetzt an, dass das Kavahin stickstofffrei ist und besteht aus:

Kohlenstoff	65,847
Wasserstoff	5,643
Sauerstoff	28,510

Das Kavahin ist demnach keine Basis. Dieselbe Substanz ist später auch von O'Rorke aufgefunden und Methystin genannt worden. In einem Buche, O'Taïti betitelt, hat Cuzent eine Monographie des Kava und die chemischen Details über das Kavahin gegeben.

---

5) *Caesium.*

Den Namen Caesium soll das von Bunsen entdeckte in diesem Journ. LXXX, 477 erwähnte neue Alkalimetall erhalten. Der Name bezieht sich auf die blauen Spectrallinien, welche das Metall charakterisiren.

Einer Privatmittheilung nach hat Bunsen vor Kurzem auf spectralanalytischem Wege abermals ein neues Alkalimetall entdeckt.

---

6) *Analytische Trennungsmethoden.*

A. W. Hofmann theilt folgende Scheidungsmethoden mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 286).

1. *Trennung des Cadmiums vom Kupfer.* Diese beruht auf einer bisher noch nicht beobachteten Eigenschaft des Schwefelcadmiums, sich in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $\dot{H}\dddot{S}$ und 5 Th. Wasser) sehr leicht aufzulösen. Wenn man das Gemenge der beiden Schwefelmetalle mit der Säure

kocht und filtrirt, so enthält das Fitrat keine Spur Kupfer, aber es giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag. 1000 Th. Kupfer lassen sich von 1 Th. Cadmium so ganz sicher trennen, während die alte Methode mit Cyankalium in dem Filtrat derselben Mischung nur eine gelbe Färbung durch Schwefelwasserstoff erfährt, die bekanntlich auch bei reiner Kaliumkupfercyanürlösung eintritt.

2. *Trennung des Arsens von Antimon.* Wenn man durch Silbernitrat Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff zerlegt hat, so befindet sich bekanntlich das Antimon beim Silberniederschlag. Daraus lässt es sich durch Salzsäure nicht gut ausziehen, weil sich stets etwas Chlorsilber löst. Aber wenn das Gemenge auch noch so silberreich ist, so kann man das Antimon daraus sehr leicht ohne die geringste Spur Silberbeimengung mittelst siedender Weinsäure ausziehen. Es versteht sich von selbst, dass vorher alle arsenige Säure durch Wasser ausgekocht sein muss.

---

7) *Ueber die Säuren des Benzoëharzes.*

Nicht alle Sorten des im Handel vorkommenden Benzoëharzes enthalten Benzoësäure, sondern einige, wie die Mandelbenzoë aus Sumatra und die aus Siam, liefern eine unter Wasser schmelzende Säure, die ganz anders krystallisirt und mit Oxydationsmitteln Bittermandelöl giebt Kolbe und Lautemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV. 113) sind mit der nähern Untersuchung dieser Säure beschäftigt, welche sie vorläufig für identisch mit Strecker's Toluylsäure halten.

LIV.

Zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte

Von

Alexander Müller.

Grosse Städte leiden fast ohne Ausnahme innerhalb der Ringmauern Mangel an guten Wässern und müssen diesem Mangel durch Zuleitung aus der Umgebung abhelfen. Dass auch Stockholm Ursache hatte, sich durch eine Wasserleitung mit besserem Wasser, als es die Brunnen der Stadt gewähren, von aussen her zu versehen, geht aus den Untersuchungen hervor, welche in den letzten Jahren auf verschiedene Veranlassung von mir und andern Chemikern angestellt worden sind. Ich theile die Ergebnisse mit, weil die sich daran knüpfenden Betrachtungen bei dem steigenden Interesse für öffentliche Gesundheitspflege vielleicht etwas mehr als örtlichen Werth besitzen.

In hunderttausend Grammen enthielt das Wasser:

Nr.		Mineral-salze. Grm.	Organ Stoffe. Grm.	Summe. Grm.
1.	vom Brunnen der Ofenfabrik	146	29	175
2.	am Militärkrankenhause	95	12	107
3.	von der Handwerkerstrasse, Kirchhofseite	389	23	412
4.	von der Königsinselstr.	124	11	135
5.	von der Handwerkerstr., Seeseite	115	18	133
6.	von der Handwerkerstr., gegenüber dem Krankenhause	76	14	90
7.	Mälarwasser vom Hafendamm	47	7	54
8.	Brunnenwasser v. Grubbischen Garten	65	7	22

(Nr. 1–8: Von der in Mälar gelegenen Königsinsel.)

(Abdampfungsrückstände der vorstehenden Wässer. Die Wasserproben wurden bei 130—140° getrocknet (Summe) und geglüht, erst an der Luft, dann nach Befeuchtung mit kohlens. Ammoniak (Rückstand = Mineralsalze, Glühverlust = organ. Stoffe).)

Die Proben 1—7 wurden Ende September 1858, nach einem sehr warmen und trockenen Sommer geschöpft;

Nr. 8 in der Mitte des October. Das Mälarwasser Nr. 7 ist einer fortwährenden Verunreinigung vom Lande her ausgesetzt; der Grubbische Garten, von welchem Nr. 8 genommen ist, besitzt eine ziemlich freie Lage am Ende der Stadt.

Ferner hinterliessen 100000 Grammen Brunnenwasser:

	Nr.	Trocken-subst. Grm.	Organ. Subst. Grm.	
auf der Nordvorstadt	9. vom Brunnengässchen	294	nicht bestimmt	Dr. Rollin, im Sommer 1858.
	10a. vom Brunkebergsmarkt	97	„	
	10b. desgl.	94	15 Gr.	Dr. Bahr, im Herbst 1858.
	11. von der Hollundergasse	123	14 „	
	12. von der Bereitergasse	172	12 „	im Octbr. 1858.
	13. von der Malmschilnadsgasse	124	n. best.	im März 1859.
Altstadt	14. vom Königlichen Schloss	129	„	
vor dem Nordthor	15a. vom Schloss zu Haga	32	„	
	15b. desgl.	31	3 Gr.	Dr. Bahr, im April 1859.
	15c. von der Pforte desgl.	25	5 „	
vor dem Südthor	16a. von Grundsborg	22	2 „	
	16b. desgl.	22	3 „	im Decbr. 1858.
	17a. von Feschede	18	n. best.	
	17b. desgl.	25	„	1857 } im Frühjahr.
¼ Meile westl. v. d. Stadt	18. von Hornsberg	31	„	1859 }
vor dem Südthor.	19. Seewasser aus der Årstabucht d. Mälar	29	„	im Decbr. 1858.
	20. Seewasser vom Hommarbysee	13	„	

Die Abdampfungsrückstände von Nr. 15b, 15c, 16a und 16b wurden wie die vorhergehenden bei 140° getrocknet, die übrigen nur bei 100° oder wenige Grade darüber. Das von Dr. Bahr untersuchte Wasser von Grundsberg

ist der süssen Quelle entnommen, das von mir untersuchte ist aus dem gemeinschaftlichen Abfluss der stärkeren süssen und schwächeren eisenhaltigen Quelle geschöpft.

Bei einigen der vorstehenden Wässer habe ich den Härtegrad nach der von Fehling modificirten Methode Clark's bestimmt; in Gewichtstheilen Kalk (CaO) für 100000 Th. Wasser ausgedrückt waren die Härtegrade folgende:

Nr. 8	frisch	18°;	gekocht	nicht bestimmt;
„ 10	„	26°	„	13°
„ 12	„	35°	„	18°
„ 13	„	20°	„	nicht best.
„ 14	„	20°	„	„
„ 15a	„	11°	„	„
„ 16b	„	5,7°	„	5,4°
„ 17a	„	4°	„	4°
„ 19	„	3,8°	„	3,8°
„ 20	„	1,5°	„	1,3°
„ 21	„	17°	„	7°.

Nr. 21 ist Wasser von einem zwischen dem Mälar und Brunkebergsmarkt gelegenen Brunnen.

Dr. Bahr's ausführlichere Analysen der festen Bestandtheile der Wässer 15b, 15c und 16a geben folgende Werthe für 100000 Th. Wasser:

Bestandtheile in	15 b	15 c	16 a
Kieselsäure	0,98	0,79	0,84
Kalisalpeter	0,11	1,34	0,38
Chlornatrium	2,74	2,17	3,55
Schwefelsaurer Kalk	5,90	5,11	3,80
Salpetersaurer Kalk	2,88	—	2,33
Kohlensaurer Kalk	13,14	8,61	7,19
Kohlensaure Magnesia	2,13	1,45	2,16
Organ. Substanz	3,26	5,44	1,95
	31,14	24,91	22,20

Die Salpetersäure wurde aus dem Verlust berechnet zu

	15 b	15 c	16 a
	1,95	0,71	1,73.

Die Abdampfungsrückstände der übrigen Wässer wurden nur qualitativ untersucht. Die Brunnenwässer der Stadt enthielten unter den Erdsalzen vorzugsweise kohlensauren und schwefelsauren Kalk, weniger kohlensaure Magnesia; die Alkalisalze bestanden zum grösseren Theil

aus Natronverbindungen, besonders Chlornatrium, als aus denen des Kali; Alkalicarbonat fand sich wenig. Nitrate waren in solchen Mengen zugegen, dass der Abdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser bei Uebergiessung mit concentrirter Schwefelsäure für Nase und Auge deutliche Dämpfe von Chlorsalpetersäure gab. Mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet rochen die Abdampfungsrückstände wie angesäuerte und erwärmte Melasse (Buttersäure mit eigenthümlich urinösem Obstgeruch). Befeuchtung der mit geringem Säurezusatz gewonnenen Abdampfungsrückstände durch Natronlauge rief Seifen- und Häringsgeruch hervor (Amine); bei der Veraschung machte sich ein Geruch von verbrannten Federn bemerkbar. Bei dem Wasser Nr. 8 trat die Salpeterreaction und die nachfolgende Reaction bedeutend schwächer ein als bei den andern städtischen Brunnenwässern. In noch weit höherem Grade theilten diese Eigenschaft die ausserhalb der Stadtthore geschöpften Quell- und Seewässer, mit Ausnahme des einer fortwährenden Verunreinigung ausgesetzten Wassers Nr. 7; in 500 C.C. Wasser aus dem pflanzenreichen Hommarbysee wurde keine Spur Salpetersäure gefunden.

Auch die eudiometrischen Verhältnisse einiger Wässer sind Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Dr. Bahr hat die Zusammensetzung der Luft vom Wasser Nr. 10b, 11, 15c, 16a und einem Brunnenwasser von der grossen Badergasse in der Nordvorstadt (Nr. 22), sowie auch der Luft von 30 Fuss und 56 Fuss Tiefe des etwa 57 Fuss tiefen Brunnenschachtes Nr. 10b ermittelt; die Analyse für Wasser Nr. 16b ist von mir. Das zur Untersuchung bestimmte Wasser 10b wurde das eine Mal aufgepumpt, das andere Mal in einem eigenthümlichen Apparat geschöpft. Im letzteren Falle wurde bei Auskochung keine Rücksicht auf die Kohlensäure genommen. Die Analysen von Nr. 11 und 22 wurden mit aufgepumptem, die übrigen mit an der Quelle geschöpftem Wasser ausgeführt.

Ursprung.			Kohlensäure. Vol.-Proc.	Sauerstoff. Vol.-Proc.	Stickstoff. Vol.-Proc.	Gehalt im Wasser.
Brunnen Nr. 10b.	Wasser	aufgepumpt	18,074	15,668	66,258	nicht best.
		geschöpft	n. bst.	3,933	96,067	1,803 V.-Prc.
	Luft im Schacht	30 F. Tiefe	—	18,06	81,94	—
		56 F. Tiefe	—	14,3	85,7	—
Brunnenwasser N. 11			24,585	10,119	65,296	nicht best.
„ 22			3,149	18,297	78,554	„
Quellwasser Nr. 15c			31,747	8,734	59,519	2,797 V.-Prc.
„ 16a			36,165	7,624	56,211	3,527 „
„ 16b			39,1	4,6	56,3	3,23 „

Im geschöpften Wasser Nr. **10**b sollte statt der angeführten **1,803** Volumprocente nach Bunsen's Gesetz unter den obwaltenden Verhältnissen **2,003** Vlprc. gefunden werden; für die Nummern **15**c, **16**a und **16**b war

die Wassertemperatur	5,4°	16,4°	6,7°.
der Luftdruck	740,7 Mm.	743,6 Mm.	760 Mm.

Bezüglich der geognostischen Bedingungen, unter welchen die untersuchten Wässer sich befinden, ist Folgendes zu erwähnen. Die Brunnen der Königsinsel (Nr. 1—6 und 8) und Hornsberg (Nr. 18) liegen in Diluvialboden, der aus thonigem und mergelhaltigem Seeschlamm auf abgeschliffenen Granitklippen sich abgesetzt hat und später allmählich über das Wasserniveau hervortretend erhärtet ist. Die übrigen Brunnen- und Quellwässer gehören der grossen Sand- und Rollsteinbank zu, welche, von Nord nach Süd sich streckend, bei Stockholm wie ein Damm zwischen Mälar und Ostsee sich gelegt hat und den grössten Theil der Hauptstadt trägt. Das Wasser des auf der Westseite der Stadt ausgebreiteten Mälarsees ist sehr rein, soweit es nicht vom Strand aus Zumischungen erhält oder von dem Salzwasser der bisweilen aufsteigenden Ostsee zurückgedrängt wird. Die Årstabucht, welche die Südvorstadt bis an das Schanzenthor begrenzt, scheint einen reichen Zufluss von unterirdischem Quellwasser zu besitzen,

doch dringt auch in sie bei lang andauerndem Aufsteigen der Ostsee etwas Salzwasser ein, während der kaum 50 Schritt entfernte, aber etwa 15 Fuss höher gelegene Hommarbysee nur durch süsses Quell- und Regenwasser gespeist wird. Ob die zwischen der Årstabucht und letztgenanntem See befindlichen Grundsborgquellen ihr Wasser nur von der scheidenden Sandbank, wie die noch weiter südlich gelegenen Feschedequellen, erhalten, oder einen Zufluss vom Hommarbysee besitzen, ist unbekannt, doch ist letzteres wahrscheinlich.

Ehe die hier vorgelegten Materialien zur Beurtheilung der untersuchten Wässer angewendet werden können, muss man sich klar sein über die Kennzeichen guten und schlechten Wassers. Blondeau hat in einer an die französische Academie eingereichten Abhandlung folgende Behauptung aufgestellt: „Wasser mit 40—50 Hunderttausendstel der gewöhnlichen unorganischen Salze ist für alle Bedürfnisse der Haushaltungen anwendbar, wenn nicht zugleich eine erhebliche Menge thierischer oder denen ähnlicher Stoffe vorhanden ist. Wasser mit 1 Tausendstel Mineralstoffe ist noch als Trinkwasser brauchbar, aber wird bei 1 Zehntausendstel Kalk oder Magnesia untauglich zur Bereitung der Speisen, da sich Leguminosen darin hart kochen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von 1 Zehntausendstel organ. Stoffe sollte es vom häuslichen Gebrauch völlig ausgeschlossen werden."

Herr Blondeau hat also versucht, die Anwendbarkeit des weniger reinen Wassers nach bestimmten Gehalten desselben an den verschiedenen gewöhnlichen Stoffen zu beschränken, als welche diejenigen zu bezeichnen sein dürften, welche sich im Drainwasser hochgelegener, grasreicher, natürlicher Wiesen finden. Bezüglich des mehr technischen Gebrauchs in den Haushaltungen, zur Bereitung der Speisen, besonders der Leguminosen, zur Bierbereitung, zum Waschen u. s. w. geht das rücksichtlich der Erd- und Schwermetalloxydbasen wohl an und in dieser Hinsicht hat die Clark'sche Bestimmung des Härtegrades von frischem und gekochtem Wasser einen unleugbar hohen Werth; in der Hauptsache aber, für den diäte-

tischen Gebrauch des Wassers, wird es schwer sein, eine bindende Regel aufzustellen.

Von der Annahme ausgehend, dass das Wasser nur Lösungsmittel sein soll, hat man das reinste Wasser als das beste anzusehen; je nach Umständen, welche die Anwesenheit irgend eines Stoffes im Wasser wünschenswerth machen, ist es in der Regel leichter, diesen Stoff in der verlangten Menge zuzusetzen, als eine vorhandene unerwünschte Einmischung abzuscheiden. Ueber die Zulässigkeit eines Wassers, welches die gewöhnlichen Stoffe in einer Totalmenge über 25 Hunderttausendstel enthält, entscheidet am sichersten Geruch und Geschmack des sowohl frischgeschöpften als einige Tage lauwarm gehaltenen Wassers. Allerdings ist der Geschmack nur von individuellem Werth, er kann, wie man sagt, „verdorben" sein, doch zeigt die „Verderbtheit" des Geschmacks wohl nur die erfolgte Accommodation des Organismus an die Beschaffenheit der schlechteren Umgebung an, die er, ungestraft, nicht plötzlich mit einer anderen, wenn gleich besseren vertauschen darf.

Ausser der Classificirung der Trinkwässer in mehr oder weniger reines mit grösserem oder geringerem Gehalt an Alkalicarbonaten oder Alkalichloriden scheint mir die Chemie vorzüglich die Aufgabe zu haben, unterstützt von der Mikroskopie auf die Anwesenheit von als giftig und schädlich erkannten Stoffen oder Organismen zu prüfen. Unter diese sind zu rechnen alle in die Pflanzenaschen nicht eingehenden Metalloxyde und Mineralsäuren; ferner alle im Fäulnisszustand befindlichen organischen Stoffe; endlich alle pflanzlichen und thierischen Organismen, deren Vitalität die ersten Angriffe der Verdauungsthätigkeit überdauert, als Schimmelbildung, Eingeweidewürmer u. s. w. Dass Wasser mit solchen Einmischungen für den diätetischen Gebrauch durch Aufkochen bedeutend verbessert wird, unterliegt keinem Zweifel, dagegen weiss ich nicht, ob die genannten Organismen durch Zusatz von Spirituosen, wie man das in Venedig zu thun und zu glauben pflegt, hinlänglich unschädlich gemacht werden.

Die letzten Fäulniss- oder Verwesungsproducte organischer Stoffe, als Ammoniak und verwandte Amine, Salpetersäure, Essigsäure, Buttersäure, Quellsäure u. s. w., würden, so weit ihre Anwesenheit nicht den Wohlgeschmack des Wassers beeinträchtigt, nicht eben gefährliche Verunreinigungen genannt werden können, wenn sie nicht den Verdacht erregten, dass das betreffende Wasser zu gleicher Zeit noch Stoffe einer weniger abgeschlossenen Zersetzung enthält. Aus diesem Grunde gilt der Gehalt einer merklichen Menge Salpetersäure mit Recht als eine bedenkliche Eigenschaft eines Trinkwassers. Als eine merkliche Menge Salpetersäure aber betrachte ich 4 Hunderttausendstel, welche mittelst Eisenvitriol und Schwefelsäure bei Gegenwart von Kochsalz oder einem andern löslichen Chlorid im Abdampfungsrückstand von 10 C.C. Wasser leicht nachgewiesen werden können. Ohne Anwendung von Salzsäure gaben mir 0,0022 Grm. Salpetersäure (NO_5) nur langsam die gewünschte Reaction. Absolut salpeterfreies Wasser wird in der Natur ziemlich selten anzutreffen sein; der Salpetergehalt *scheint mir*, ausser von der Leichtigkeit der Bildung, von den Vegetationsverhältnissen abhängig zu sein, so zwar, *dass im Winter, während das pflanzliche Leben ruht, der Salpetergehalt der mit Pflanzenwurzeln in Berührung stehenden Gewässer grösser ist als im Sommer.* Ammoniak und Amine, sowie flüchtige Fettsäuren sollten nicht in einer Menge vorhanden sein, dass ihre Gegenwart im Abdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser nachweisbar ist; mit den Humusstoffen ist es nicht so ängstlich, wenn sie beim Glühen des Verdampfungsrückstandes nur nicht den Geruch verbrennender Proteinsubstanzen verbreiten.

Nachdem wir von den Bestandtheilen der Abdampfungsrückstände gesprochen, erübrigt es, den Werth der luftförmigen Bestandtheile des Wassers zu bestimmen. Betreffs der übelriechenden oder übelschmeckenden Gase, d. i. vorzüglich der verschiedenen Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w., ist man ebenso einig, ihre Abwesenheit von gutem Trinkwasser zu fordern, als man die Gegenwart der Kohlensäure als

eines den Wohlgeschmack reinen Wassers erhöhenden, wo nicht bedingenden Bestandtheils wünscht. Dagegen herrscht meines Wissens keine gemeinsame Ansicht über die Bedeutung des Stickstoffs und Sauerstoffs für die Beurtheilung der Trinkwässer. Unter gewöhnlichem Luftdruck können beide nur in geringer Menge vom Wasser absorbirt werden und für den thierischen Organismus, dessen Durst gelöscht werden soll, wird es keinen erheblichen Unterschied machen, ob er etwas mehr Sauerstoff oder Stickstoff, innerhalb der möglichen Grenzen, mit dem Wasser in die, nicht für Respiration bestimmten Verdauungswerkzeuge aufnimmt. Bei offener Wahl würde ich mich eher für den indifferenten Stickstoff entscheiden, als für den Sauerstoff, welcher in grösserer Menge störend auf die Verdauung wirken könnte.

Aber ich erachte *die Kenntniss von den Quantitätsverhältnissen des Stickstoffs und Sauerstoffs für wichtig, um danach die Genesis des Wassers zu beurtheilen.* Theils scheint mir ein Schluss auf die Tiefe, aus welcher ein Quellwasser aufsteigt, nach der Menge genannter Luftarten sicherer als nach dem Kohlensäuregehalt; theils halte ich das zwischen beiden Gasen stattfindende Verhältniss bei übrigens normaler Beschaffenheit des Wassers für den besten Maassstab des Grades der durchlaufenen natürlichen Filtration. Ich kenne in der That keinen bestimmteren Unterschied*) zwischen reinem Tagewasser, aus Flüssen und Seen, und reinem Quellwasser, als den Reichthum des ersteren und die Armuth des letzteren an Sauerstoff. Das an der Atmosphäre rinnende Wasser enthält constant auf 2 Volumtheile Stickstoff etwas mehr als 1 Vth. Sauerstoff; je besser aber das Wasser durch Humus, Thon, Sand und Gesteinsspalten filtrirt worden ist, um so ärmer an Sauerstoff wird es in Folge der stattfindenden Oxydationen sein

*) Ich erlaube mir hierbei die Aufmerksamkeit auf eine von Herrn Prof. A. Knop aufgestellte Frage zu lenken, ob nicht die Quellwässer im Allgemeinen reicher an Natronsalzen und zwar vorzüglich an Natroncarbonat, dagegen ärmer an Kalisalzen sind, als die an der Erdoberfläche verbliebenen meteorischen Wässer?

und in gleichem Grade *um so reiner von thierischen Organismen*, deren Gegenwart zur Zeit unter allen fremdartigen Bestandtheilen am meisten gefürchtet werden muss, weil man noch kein Mittel besitzt, ihre mehr oder weniger schädliche Natur zu bestimmen. Ich für meine Person ziehe von zwei gleich gutschmeckenden und übrigens als gleich zusammengesetzt gefundenen Wässern das sauerstoffärmere vor, weil ich in dieser Eigenschaft eine Garantie der grösseren Reinheit von thierischen Organismen erkenne*).

Die Beurtheilung der Wässer von Stockholm nach den vorstehenden Erörterungen hat vorwaltend ein locales Interesse; nur das Resultat scheint mir nennenswerth, dass auch hier die Beschaffenheit der Wässer innerhalb der Stadt mehr von der Reinlichkeit der Bewohner als von der geognostischen Beschaffenheit der Erdschichten abhängig ist. Die Verschlechterung des städtischen Brunnenwassers beruht zum Theil auf Anhäufung von Bauschutt (Mörtel und Holzspähne), vorzugsweise aber auf Anhäufung thierischer Abfälle und Auswurfsstoffe. In welchem schreckenerregenden Grade die Fäulniss solcher Stoffe inmitten der meisten grossen Städte stattfindet, werde ich an einer andern Stelle Gelegenheit haben, darzulegen; inzwischen nur die Bemerkung, dass die gegenwärtig ziemlich allgemein gewordene Beerdigung sämmt-

*) Uebereinstimmend hiermit würde die Ansicht auszusprechen sein, dass für die chemische Analyse reines Seewasser unter Umständen einem Quellwasser nachzusetzen ist, welches mehr Mineralsalze enthält, selbst wenn es auf dem Wege von der Quelle zur Verbrauchsstelle seinen eudiometrischen Charakter und seine niedrigere Temperatur verloren haben sollte, aber nicht seine Reinheit von thierischen Organismen. Ob Wässer verschiedenen Ursprungs und scheinbar gleicher Zusammensetzung nach der geringeren oder grösseren Fähigkeit, Sauerstoff zu binden, als bessere oder schlechtere Trinkwässer unterschieden werden können, diese Frage zu beantworten bedarf es eigens angestellter Untersuchungen; besonders für die Beurtheilung der Brunnenwässer, welche nicht freiwillig abfliessen, sondern nach Bedarf aufgepumpt werden, würde man daraus wichtige Aufschlüsse zu erwarten haben.

licher Leichen ausserhalb der städtischen Ringmauern die Masse der übrigens in den Städten faulenden animalischen Stoffe nur um einen kleinen Bruchtheil vermindert hat.

LV.

Ueber die Trinkwässer von Amsterdam.

Von

E. H. v. Baumhauer und F. H. van Moorsel.

Der Fremde, welcher Amsterdam besucht und fragt, wie sich diese Stadt von 250000 Einwohnern mit gutem Trinkwasser versieht, muss sich wundern, dass man eine solche Stadt an einem Ort erbaut hat, welcher an trinkbarem Wasser gänzlichen Mangel leidet, obwohl zahlreiche Kanäle die Stadt nach allen Richtungen durchschneiden, ein breiter Fluss, die Amstel, hindurchfliesst und sie zudem an einem grossen See, dem Y, gelegen ist, welcher mit dem Zuidersee zusammenhängt.

Während das Wasser der Kanäle und selbst der Amstel in der Stadt jetzt schlammig und salzig ist, führten diese Kanäle, wie der Geschichtsschreiber berichtet, noch um das Jahr 1530 ein sehr schmackhaftes und am Ende dieses Jahrhunderts und zu Anfang des 17. ein noch trinkbares Wasser.

Durch verschiedene Ursachen hat sich dieser Zustand mit der Zeit verändert. Einestheils ist das Niveau des Y's gestiegen, während die von der Amstel zugeführte Wassermenge abgenommen hat. Es hat sich allmählich Schmutz in den Kanälen angesammelt und ihr Bett erhöht, so dass das Wasser in denselben jetzt ein Gemenge von salzigem Y-Wasser, von Amstelwasser und von einem Extracte aller Arten von Unrath ist; selbst das Amstelwasser ist auf zwei Meilen von der Stadt mehr oder weniger mit salzigem Wasser aus dem Y vermengt.

Diese üble Lage hat die Einwohner gezwungen, sich anderweit mit gutem Trinkwasser zu versorgen, und schon seit langer Zeit hat man auf Schiffen das Vechtwasser in die Stadt gebracht, welches man zwei Meilen und im Sommer selbst vier bis fünf Meilen weit herbeiholen muss. Die Vecht, welche ihr Wasser aus dem Leck oder Rhein empfängt, ist durch zwei Schleusen von der Amstel abgeschlossen.

Diese Schiffe werden in andere stationäre, durch die ganze Stadt vertheilte Schiffe entledigt und von hier aus das Wasser an die Einwohner verkauft zum Preise von etwa 1 Sgr. die 30 Liter, während im Winter, wenn die Fahrt unterbrochen ist, der Preis oft bis auf das Vierfache steigt.

Ausserdem hat jedes irgend gut eingerichtete Haus einen aus Cement angefertigten Wasserbehälter, um das Regenwasser, das gewöhnliche Getränk, aufzubewahren, das jedoch meistens ziemliche Quantitäten von Bleisalzen enthält und schon oftmals Coliken verursacht hat. Darum ist ein Filter mit Holz- oder Knochenkohle in jeder Amsterdamer Haushaltung ein unentbehrliches Hausgeräth. Wenn man sorgt, dass dasselbe drei bis viermal im Jahre erneuert wird, so kann man jene schreckliche Krankheit verhüten, welche Unachtsamen schon Gesundheit und Leben gekostet hat.

Das Regenwasser in Amsterdam enthält ausserdem bemerkenswerthe Spuren von Salzsäure, welche von der Zersetzung des im salzigen Wasser vorkommenden Chlormagnesiums herrühren. Diese Säure und die Schwefelwasserstoffsäure, welche fast nie in der Atmosphäre von Amsterdam fehlen, werden vom Regen aufgenommen und helfen das in bleiernen Wasserleitungen aufgefangene Wasser bleihaltig machen.

Schon im Anfange des 17. Jahrhunderts scheint man sich bemüht zu haben, Brunnenwasser zu erhalten, aber dasselbe in wenig beträchtlichen Tiefen nicht gefunden zu haben, so dass im Jahre 1605 in einem Spital (*Oudemannenhuis*) ein Schacht von 73 Meter Tiefe gegraben worden ist, welcher längere Zeit ein sehr gutes Trinkwasser ge-

liefert hat. Später scheint derselbe jedoch verschüttet worden zu sein, so dass man jetzt nicht einmal den genauen Ort mehr kennt. Wir übergehen die in den verflossenen zwei Jahrhunderten entweder unausgeführt gebliebenen oder ohne Erfolg ausgeführten Projecte.

Im Jahre 1837 wurde eine Schachtbohrung unter Aufsicht des niederländischen Instituts auf dem Nieuwemarkt unternommen zu dem Zwecke, einen artesischen Brunnen zu erhalten. Man gelangte bis zu einer Tiefe von 172,64 Meter unter das normale Niveau des Wassers zu Amsterdam, gewöhnlich mit dem Namen *AP* (*Amsterdamsch Peil*) bezeichnet, welche daselbst 1,5 Meter unter der Oberfläche des Grundes war, wegen eines unglücklichen Zufalls jedoch (die Biegung eines Rohrs) musste dieses mit beträchtlichen Kosten verbunden gewesene Werk verlassen werden.

Geleitet durch die bei dieser Bohrung gemachte Erfahrung, dass man nämlich in einer Tiefe von 56,5 Meter nachdem man ein Thonlager von ungefähr 28 Meter durchbohrt hatte, ein Sandlager fand, das ein sehr reines und in ziemlich grosser Menge hervortretendes Wasser gab, welches bis 1 Meter unter *AP* stieg, unternahm C. P. Fries de Zeyst 1849 eine Schachtbohrung auf dem Bikkerseiland; er erreichte das Ende des Thonlagers, das hier nur eine Dicke von 11,4 Meter hatte, in einer Tiefe von 39,7 Meter und erbohrte ein sehr trinkbares Wasser, dessen Analyse wir unten finden. In demselben Jahre im Juli bohrte er einen Schacht im Lutherischen Waisenhause, wo er das Sandlager in einer Tiefe von 52,3 Meter fand, bei einer Dicke des Thonlagers von 25,7 Meter; im September 1849 bohrte er in einer Zuckerraffinerie auf der Lauriergracht. Das Sandlager wurde auf 55 Meter gefunden, während das Thonlager 26,7 Meter dick war. 1850 und 1851 bohrte er noch drei Schachte, einen auf dem Noordermarkt, einen zweiten in einer Zuckerraffinerie auf der Bloemgracht, einen dritten in einem Armeninstitut auf der Passeerdergracht. Das Sandlager wurde auf 58, 55,6 und 58,5 Meter gefunden, während die Dicke des Thonlagers 29,5, 28,6 und 23,5 Meter war. Es ist sehr merk-

würdig, dass das Wasser dieser Schachte sehr verschieden ist und die gute Erwartung, die man sich nach der Bohrung des ersten Schachtes machte, durch die andern nicht bestätigt wurde. Wir werden später auf diese Schachte zurückkommen, um die Geschichte der Versorgung von Amsterdam mit Trinkwasser zu completiren.

Mehrere Projecte, um die Stadt durch Röhrenleitung mit Trinkwasser zu versehen, haben seit langer Zeit existirt, wovon nur eins in Ausführung gesetzt worden ist: Aus den Dünen in der Umgegend von Harlem hat man zu Ende des Jahres 1853 das Dünenwasser bis an die Stadt geleitet und seit jener Zeit sich beschäftigt, Röhrenleitungen durch die ganze Stadt zu legen, so dass jetzt bereits 90,000 Meter Röhren gelegt sind, welche in den letzten zwölf Monaten 2,500,000 Cubikmeter Wasser in der Stadt vertheilt haben, so dass der grösste Theil der Stadt nunmehr mit gutem Trinkwasser versehen ist.

Um diesen Ueberblick zu vollenden, erwähnen wir noch, dass das Wasser aus der berühmten Pumpe, genannt die *Marienquelle*, zu Utrecht in Krügen nach Amsterdam gebracht wurde, dass es sich aber wegen seines hohen Preises nicht zum allgemeinen Consum eignete und ferner, dass sich in einigen Localitäten von Amsterdam Quellen in geringer Tiefe (von 10 bis 12 Meter) finden, welche ein trinkbares Wasser liefern, jedoch in zu beschränkter Quantität, während andere Quellen dieser Art, welche in der Stadt befindlich sind, nur Wasser liefern, welches nicht viel besser als das Wasser der Kanäle ist.

Diese Einleitung war nothwendig, um die Wahl der Wässer zu rechtfertigen, welche wir einer genauen Analyse unterworfen haben; diese Wässer sind:

1) das Vechtwasser aus der Nähe von Weesp, welches man, wie gesagt, auf Schiffen nach Amsterdam bringt;
2) Wasser einer wenig tiefen Quelle in einem Hause auf der Keizersgracht gegenüber dem Molenpad, welches für trinkbar gilt;
3) Wasser des Schachtes auf dem Bikkerseiland;
4) Wasser des Schachtes auf dem Noordermarkt;
5) Dünenwasser;

6) Wasser der Marienquelle zu Utrecht;
7) Wasser des Y.

Um die erhaltenen Resultate beurtheilen zu können, ist es nöthig, dass wir den Gang mittheilen, welchen wir bei unseren Analysen verfolgt haben.

Bestimmung der festen Bestandtheile.

Zwei Liter Wasser wurden auf dem Wasserbade in einer gewogenen Platinschale verdampft und der Rückstand bei 140° C. getrocknet. Das Resultat ist das Mittel aus vier Bestimmungen. Dieser Rückstand wurde mit kaltem ausgekochten Wasser bis zur vollständigen Extraction ausgezogen; der unlösliche Theil wurde auf einem Filter mit Gegenfilter gesammelt und in derselben Platinschale bei 140° C. getrocknet. Die Analyse zerfällt in die des löslichen und in die des unlöslichen Theils.

Unlöslicher Theil.

Der Rückstand wurde in der Platinschale mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Solution in derselben Schale verdampft, der Rückstand stark getrocknet und wieder mit Salzsäure behandelt. Was unlöslich bleibt auf einem Filter gesammelt und verbrannt, giebt nach Abzug von zwei Filteraschen die Kieselsäure*).

Die saure Lösung wurde, nachdem sie mit Salpetersäure erwärmt worden war, mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt; der geglühte und gewogene Niederschlag giebt die Quantität des Eisenoxyds und der Thonerde und ist auf Phosphorsäure geprüft worden; in der Lösung wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt.

Der unlösliche Theil einer anderen Quantität Wasser wurde in einem Geissler'schen Apparat mit Salpetersäure zersetzt zur Bestimmung der Kohlensäure.

In einer anderen Quantität des unlöslichen Salzes wurde auf Schwefelsäure geprüft, welche darin gewöhn-

*) Die Filter von Berzelius-Papier, immer von gleicher Grösse, liessen 0,00[illegible] Grm. Asche.

lich fehlt, indem der schwefelsaure Kalk durch das längere Auswaschen entfernt ist.

Löslicher Theil.

Die wässerige Lösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure in einer Platinschale verdampft und der Rückstand stark getrocknet; die Kieselsäure, das Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia sind in vorgenannter Weise bestimmt worden. Die Schwefelsäure wurde in einer anderen Portion als Barytsulphat bestimmt. Die Kohlensäure ist durch Zufügen einer klaren Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, Sammeln des Niederschlags auf einem Filter, Auswaschen mit kochendem Wasser, Trocknen und Wägen bestimmt worden. Da die gelbe Farbe des Niederschlags die Gegenwart organischer Substanzen anzeigte, so war es nöthig, die Kohlensäure in einem Geissler'schen Apparat zu bestimmen. Die Menge des Kalis und Natrons wurde in einer anderen Portion der wässerigen Lösung bestimmt durch Ausfällung mit Barytwasser, Abscheidung des überschüssigen Baryts mit kohlensaurem Ammoniak, Verdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes, welcher von Neuem wieder in Wasser gelöst, filtrirt und in einer gewogenen Platinschale mit Salzsäure verdampft wurde; der geglühte Rückstand giebt die Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums an; als Gegenprobe wurde dieselbe Quantität Barytwasser und kohlensaures Ammoniak auf dieselbe Weise behandelt; wir haben in der Gegenprobe 1 bis 4 Milligrm. Rückstand gefunden, der von der gefundenen Menge der Alkalien abgezogen werden muss.

Die Chlormetalle wurden in Wasser gelöst und mit Platinchlorid das Kali bestimmt, während das Natron aus der Differenz berechnet wurde.

Die Menge des Chlors kann nicht in der wässerigen Lösung bestimmt werden, indem das Chlormagnesium während des Verdampfens theilweise zersetzt wird, aus diesem Grunde wurde frisches Wasser genommen und der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure haben wir eine Methode befolgt, welche wir von allen vorgeschlagenen

für die beste halten. Zu einem Liter frischen Wassers in einem Ballon wurde eine klare Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak gefügt, zum Kochen erhitzt und der zuvor verschlossene Ballon zum Absetzen des Niederschlags einige Zeit bei Seite gestellt. Nach dem Absetzen wurde die klare Lösung von dem Niederschlage abdecantirt, der Ballon von Neuem mit kochendem Wasser gefüllt, umgeschüttelt und, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt, wieder decantirt, und dieses so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr auf Kalk reagirte. Der Niederschlag wurde auf einem trockenen und gewogenen Filter mit Gegenfilter gesammelt und in einem Theile desselben die Kohlensäure mittelst eines Geissler'schen Apparats bestimmt. Da der kohlensaure Kalk stark am Ballon adhärirt, so sucht man ihn zuerst so viel wie möglich wegzunehmen und spült darauf den Ballon mit Salzsäure aus und fällt in dieser Lösung den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak; der oxalsaure Kalk wird ausgewaschen und geglüht und das Gewicht des kohlensauren Kalkes zum Gewicht des obenerwähnten Niederschlags hinzuaddirt; auf diese Weise findet man die ganze Quantität der Kohlensäure, die in dem Wasser enthalten ist, und hat nur nöthig, die gebundene Kohlensäure, welche im löslichen Theile und im unlöslichen Rückstande gefunden ist, davon abzuziehen, um die freie Kohlensäure oder die Bicarbonate zu finden.

Untersuchung auf Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

In einer grossen, gut verzinnten Kupferschale wurde eine Quantität von 20—50 Liter des Wassers im Dampfbade verdunstet und der getrocknete Rückstand mit kaltem ausgekochten Wasser behandelt, die Lösung in einen Literkolben filtrirt und bis zur Marke angefüllt. In 100 C.C. dieser Lösung legt man ein gewogenes Stück reinen Kupfers, fügt etwas Salzsäure hinzu, erhitzt das Ganze zum Kochen, schliesst während des Kochens den Kolben luftdicht und lässt ihn 24 Stunden an einem warmen Orte unter zeitweiligem Umschütteln stehen; nach dieser Zeit

wird das Kupfer gewaschen und getrocknet und der Gewichtsverlust dient zur Berechnung der Salpetersäure.

In allen untersuchten Wässern hatte die wässerige Lösung des Rückstandes eine alkalische Reaction und alle Wässer enthielten Eisenoxyd. Auf die Gegenwart von Phosphor- und Arsensäure musste daher in dem unlöslichen Rückstande untersucht werden. In einem Theile des in Salpetersäure gelösten Rückstandes wurde auf die Gegenwart von Phosphorsäure mittelst einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure geprüft. Ein anderer Theil des unlöslichen Rückstandes wurde in Schwefelsäure gelöst und in einem kleinen Marsh'schen Apparat geprüft.

Prüfung auf Jod.

Zehn Liter Wasser wurden in einem Porcellangefäss verdampft unter Zusatz von reiner Kalilauge, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung von Neuem verdampft, dieser Rückstand in einer kleinen Menge Wasser gelöst, mit ein wenig Stärke gemischt und mit Untersalpetersäure zersetzt. Diese Methode ziehen wir allen anderen vorgeschlagenen Methoden vor.

Bestimmung der organischen Substanzen und des Ammoniaks.

Die Bestimmung des Ammoniaks ist in den meisten Wässern, welche organische Substanzen enthalten, sehr schwierig; diese organischen Substanzen enthalten, wie wir in der Mehrzahl dieser Wässer gefunden haben, stickstoffhaltige Materien. Wir haben die Bestimmung auf verschiedene Weise versucht, aber die Resultate waren sehr ungleich; wir haben einige Liter mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers verdampft bis auf ein Zehntel ihres Volumens, und den Rückstand in einem Kölbchen mit Aetzkali erwärmt; die Dämpfe wurden durch einen mit Salzsäure gefüllten Apparat geleitet, während von Zeit zu Zeit Luft durch den Apparat gesogen wurde; obgleich wir das Kochen über eine Stunde fortsetzten, war dennoch beim Oeffnen des Kolbens ein Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar; dieses Ammoniak kann nicht von Ammo-

niaksalzen herrühren, sondern muss den sich allmählich zersetzenden stickstoffhaltigen Materien zugeschrieben werden; die Gegenwart der letzteren gab sich noch durch einen anderen Versuch zu erkennen; als der mit Aetzkali geglühte feste Rückstand des Wassers in verdünnter Salzsäure gelöst wurde, zeigte sich eine blaue Färbung von Berlinerblau.

Die Bestimmung der organischen Materien ist ebenfalls mit unübersteiglichen Schwierigkeiten verknüpft, wir haben sie auf die folgende Weise zu bestimmen versucht, können der Bestimmung aber wegen der möglichen Irrthümer keinen grossen Werth beilegen. Wir haben das Wasser mit Salzsäure verdampft und den Rückstand stark getrocknet und ihn dann zu wägen versucht, welches jedoch wegen der Anwesenheit des Chlorcalciums schwierig ist. Der Rückstand ist darauf geglüht worden, in Salzsäure wieder aufgelöst, verdampft, getrocknet und abermals gewogen, die Differenz der beiden Wägungen sollte die Quantität der organischen Materien und der Ammoniaksalze angeben. Verschiedene mit demselben Wasser angestellte Versuche ergaben sehr abweichende Resultate, deren Ursache in der grossen Hygroskopicität des Rückstandes, wie in der mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Decomponirung des Chlormagnesiums zu suchen ist.

Aus diesen Gründen haben wir nur selten die Quantität der organischen Materien und des Ammoniaks bestimmen können; in diesen Fällen sind dieselben als Verlust in Rechnung gebracht.

Wir haben in der Tafel die Resultate unserer Analysen zusammengestellt; was die Berechnung betrifft, so ist zu bemerken, dass wir in dem löslichen Theile die Kieselsäure mit dem Kali, und wenn sie im Ueberschuss vorhanden war, mit dem Natron vereinigt haben; die Schwefelsäure ist mit dem Kalk, ein Ueberschuss derselben mit dem Natron, die Salpetersäure mit dem Kali, die Kohlensäure mit dem Natron und dem Rest des Kalis verbunden worden; die kleinen Mengen von Eisenoxyd und Thonerde sind nicht als mit Säuren verbunden berechnet, das erstere war wahrscheinlich als Eisenoxydul in einem Ueberschuss

freier Kohlensäure gelöst; der Rest der Basen ist als Chlorüre berechnet, während der Ueberschuss an Basen wahrscheinlich mit organischen Säuren verbunden war.

Im unlöslichen Theile ist die Schwefelsäure mit dem Kalk vereinigt; ihre Quantität war immer sehr gering; der schwefelsaure Kalk war meistens in dem Ueberschuss des Wassers gelöst; die Kieselsäure ist getrennt angeführt, eben so wie das Eisenoxyd, die Thonerde und die Spuren von Phosphorsäure; der Rest der Basen ist mit der gefundenen Kohlensäure vereinigt und bei einem Ueberschuss die Basen als organische Salze angegeben.

In Betreff des Wassers vom Noordermarkt ist zu erwähnen, dass es in dem Augenblicke, wo es aus dem Schachte kommt, vollkommen klar ist, sich aber, selbst in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, sogleich trübt und in einigen Tagen einen rothbraunen Niederschlag absetzt, welchen wir gesondert analysirt haben.

Das Wasser von Bikkerseiland, obgleich auf dieselbe Weise erhalten, bleibt fast vollkommen klar.

Die gewöhnlichen Brunnen der Stadt, welche nur bis zu einer geringen Tiefe gebohrt sind, haben beinahe dasselbe Wasser wie die Kanäle. Wir haben es nicht für nöthig gehalten, davon ausführliche Analysen zu machen und haben uns darauf beschränkt, den fixen Rückstand, die Menge des Chlors, der Schwefelsäure, Kieselsäure, des Kalks, der Magnesia und der Thonerde zu bestimmen. Die Wässer der drei Schachte 1) bei dem Amstel (Hoogesluis), 2) bei dem Leydener Thor und 3) bei dem Thor genannt Zaagpoort haben die folgenden Resultate ergeben in einem Liter:

	I.	II.	III.
Rückstand	5,634	4,332	4,042
Chlor	2,242	1,542	1,601
Schwefelsäure	0,168	0,036	Spur
Kieselsäure	0,089	0,054	0,069
Kalk	0,302	0,234	0,177
Magnesia	0,480	0,316	0,393
Thonerde u. Eisenoxyd	0,027	0,029	0,051.

Wir haben oben gesagt, dass die Zusammensetzung der Wässer aus den durch Herrn Fries gegrabenen Schachten sehr verschieden ist; die Vergleichung des Wassers vom Noordermarkt mit der des Wassers von Bikkerseiland giebt den Beweis dafür, während die Schachte im Lutherischen Waisenhause, in der Zuckersiederei auf der Lauriergracht, in der Zuckersiederei auf der Bloemgracht und der Schacht in dem Armeninstitut auf der Passeerdergracht ein Wasser von beinahe derselben Zusammensetzung wie das des Noordermarktes liefern; im Allgemeinen sind sie noch sehr salzhaltig.

Herr Harting giebt in seinen Untersuchungen über das Terrain unter der Stadt Amsterdam, welche in dem Bericht der ersten Classe des Königl. Niederländ. Instituts, Band V, 1852, mitgetheilt sind, ein Profil des Terrains unter Amsterdam, worin wir die folgenden zwölf Schichten antreffen.

I. Torfboden.
II. Blauer Thon.
III. Sandiger Thonmergel.
IV. Torf enthaltender Thon.
V. Sand.
VI. Gelbgrauer sandiger Mergel.
VII. Sand.
VIII. Harter Thonmergel.
IX. Thon mit Diatomeen.
X. Fetter Mergel.
XI. Compacter Thonmergel.
XII. Sand.

Obgleich die Quantität des Rückstandes in dem Wasser dieser Schachte nur wenig differirt, so ist doch die Zusammensetzung des Wassers vom Noordermarkt und die des Wassers von Bikkerseiland sehr verschieden; obgleich der Schacht auf Bikkerseiland sehr nahe dem Y gelegen ist und der des Noordermarkt davon viel weiter entfernt, so ist dennoch die Quantität des Chlornatriums in dem Wasser des letzteren beinahe doppelt so gross, als in dem Wasser von Bikkerseiland, dagegen ist die

Quantität der kohlensauren Alkalien in dem letzteren Wasser mehr als viermal grösser, während die Carbonate von Kalk und Magnesia darin beträchtlich vermindert sind. Alles führt darauf hin zu glauben, dass der Ursprung dieser beiden Wässer derselbe ist; sie sind ein Gemenge von Regenwasser und von Y-Wasser. Die von den Herren F. J. Stamkart und C. J. Matthes in Betreff des Brunnens vom Noordermarkt gemachten Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Beziehung zwischen den mittleren Höhen des Y's und des Wassers im Schachte stattfindet von der Art, dass, wenn das Y-Wasser steigt oder fällt (bei der Fluth und Ebbe), das Wasser des Schachtes seinen Variationen ungefähr 6 Stunden später folgt, obgleich das mittlere Niveau des Schachtes ungefähr 1,033 Meter unter dem Niveau des Y's bleibt; eine solche Coincidenz findet nicht Statt zwischen den Variationen des Niveaus im Schachte und dem des Wassers der Kanäle, deren Niveau variirt, je nachdem das Wasser der Amstel durch die Schleusen abgesperrt oder zugelassen wird.

Was ist nun aber die Ursache der verschiedenen Zusammensetzung des Wassers der beiden Schachte, welche denselben Ursprung haben? Wir glauben, dass sie einem Umstande zuzuschreiben, welcher, obwohl noch nicht bewiesen, doch sehr wahrscheinlich ist; das salzige Wasser, indem es durch ein Terrain filtrirt, welches kohlensauren Kalk enthält, unterliegt einer Veränderung, welche, obgleich sich nicht in den Proben im Laboratorium bewerkstelligen lassend, wohl im Grossen in der Natur möglich ist; das Chlornatrium wird durch den kohlensauren Kalk decomponirt und in das Wasser gelangt kohlensaures Natron, daher es auch nur sehr wenig kohlensauren Kalk und Magnesia enthalten kann und diese natürlich in Form von Bicarbonaten, wie solches auch aus der Analyse hervorgeht. Die Untersuchungen des Herrn H. Rose über die Zersetzung der unlöslichen Sulphate durch kohlensaure Alkalien machen diese Vorstellungsweise sehr wahrscheinlich.

	Wasser von Weesp.	Dünen-wasser.	Wasser vom Noordermarkt.	Wasser von Bikkerseiland.	Wasser von der Kaisersgracht.	Wasser aus dem Y.	Wasser von Utrecht.	
Chlornatrium	0,0777	0,0361	0,7555	0,4491	0,2986	4,1347	0,3452	Löslich in Wasser.
Chlorammonium		Spur	0,0436		Spur			
Chlorcalcium			0,0019					
Chlormagnesium	0,0134	0,0106	0,0399	0,0007	0,0018	0,7946		
Kohlensaures Natron			0,0801	0,4585	0,0177			
Kohlensaures Kali			0,0308				0,1177	
Kieselsaures Kali	0,0006	0,0013	0,0024	0,0021	0,0030	0,0020	0,0405	
Schwefelsaurer Kalk	0,0235	0,0136	0,0013	0,0046	0,0065	0,1380	0,0663	
Eisenoxyd und Thonerde	0,0036	0,0002	Spur	Spur				
Schwefels. Natron	0,0154	0,0130			0,0290	0,5907		
Salpetersaures Kali	0,0002	0,0006			Spur			
Schwefels. Magnesia							0,1078	
Kieselsaures Natron				0,0092				
Chlorkalium					0,0954	0,1525		
Natron		0,0066			0,0191		0,0980	
Kali	0,0029	0,0006					0,0336	
Organ. Materien und Verlust	0,0194	0,0134	0,0186	0,0185	0,0491	0,1135		
Jod	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
Kohlensaurer Kalk	0,0759	0,1662	0,2152	0,1052	0,5196	0,0615	0,4646	Unlöslich in Wasser.
Kohlens. Magnesia	0,0153	0,0176	0,0460	0,0175	0,0551		0,0244	
Kieselsäure	0,0093	0,0085	0,0223	0,0200	0,0476	0,0055		
Eisenoxyd, Thonerde u. Phosphorsäure	0,0031	0,0013	0,0024	0,0020	0,0125	0,0015	0,0084	
Schwefelsaurer Kalk		0,0038				0,0170		
Kalk	0,0069					0,0035		
Magnesia			0,0438			0,0540		
Organ. Materien und Verlust	0,0172	0,0106	0,0593	0,0046	0,0260	0,0800		
Kohlensaurer Kalk			0,0021					Sediment.
Kohlens. Magnesia			0,0002					
Eisenoxyd			0,0186					
Kieselsäure			0,0003					
Organ. Materien			0,0009					
Freie Kohlensäure	0,1655	0,1489	0,3736	0,3292	0,2151	0,1951	0,3377	
	(84 C.C.)	(76 C.C.)	(189 C.C.)	(167 C.C.)	(103 C.C.)	(99 C.C.)	(172 C.C.)	

LVI.

Ueber Dauglish's Methode der Brodbereitung.

Von

A. Oppenheim, Dr. phil.

Graham veranstaltete im Jahre 1826 Versuche, um die Alkoholmenge zu bestimmen, welche bei der Gährung des Brodes erzeugt, beim Backen verloren wird. Er berechnete sie auf 0,3 bis 1,0 p.C. des angewandten Mehles. Bald bemächtigte sich die öffentliche Aufmerksamkeit des Gegenstandes. Es ward berechnet, dass bei der Brodbereitung in London 300,000 Gallonen Weingeist jährlich in die Luft gehen und die Militairbäckereien in Chelsea (London) wurden berühmt durch eine vergebliche Ausgabe von 20,000 £, um den gebildeten Weingeist zu condensiren und zu sammeln.

Seitdem sind verschiedene Mittel vorgeschlagen worden, um die Gährung des Brodes zu umgehen. Sie beruhen meistens auf der Erzeugung einer auflockernden Gasart aus Salzen, die mit dem Teige gemischt werden, aus zweifach kohlensaurem Natron und Weinsäure oder Salzsäure, oder auch aus kohlensaurem Ammoniak, das sich im Backofen verflüchtigt. Das letztere wird in Zwiebackfabriken und in Militairbäckereien Englands noch heute benutzt. Liebig's Grundsatz, die Anwendung von Chemicalien, ihrer möglichen Verunreinigungen wegen, bei der Bereitung von Nahrungsmitteln zu vermeiden, und noch mehr die von Vogel mitgetheilte Erfahrung, dass so zubereitetes Brod an Lockerheit hinter dem gewöhnlichen Brode zurückstehe, haben die Anwendung dieser Mittel jedoch sehr beschränkt.

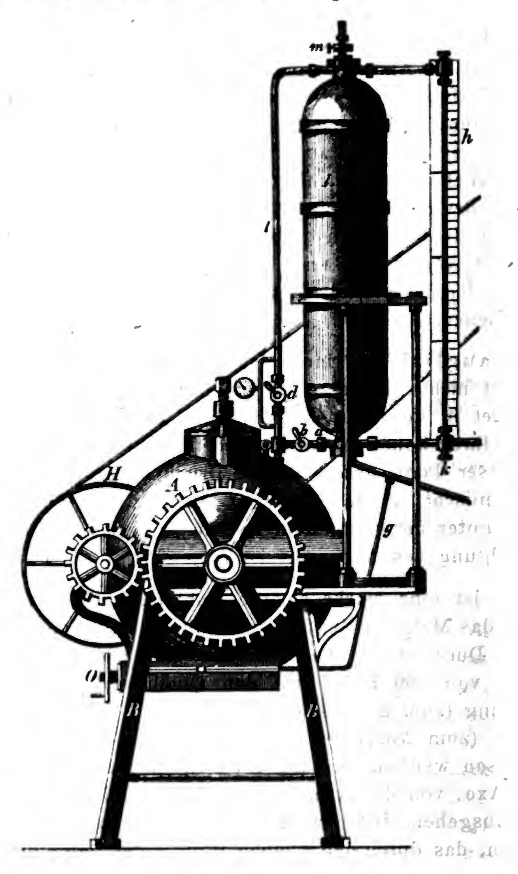
Frei von ihren Mängeln ist eine neue und höchst erfolgreiche Methode zur Auflockerung des Brodes, welche 1856 von Dr. Dauglish beschrieben und zuerst in Carlisle ins Leben gerufen wurde. Seitdem sind auch

Portsmouth und in London Bäckereien errichtet worden, welche auf dieselbe Weise ohne Gährung grosse Mengen guten und schmackhaften Brodes produciren. Obgleich durch kurze Notizen in Kopp's und Wagner's Jahresberichten die Aufmerksamkeit der deutschen Chemiker auf diess Verfahren gelenkt worden ist, scheint eine nähere Betrachtung desselben durch die Wichtigkeit des Gegenstandes gerechtfertigt zu sein und ich erlaube mir dieselbe zu übernehmen, weil mir Gelegenheit wurde, die Mittheilungen des Erfinders und von Wr. Odling und Dr. Wormandy (enthalten in besonderen Broschüren, im *Journal of the Society of Arts* und in der neuesten Ausgabe von Ure's *Dictionary of Arts*) mit eigenen Beobachtungen zu vergleichen.

Dauglish's Princip ist einfach, die auflockernde Luftart nicht im Teige zu erzeugen, sondern sie fertig gebildet in den Teig einzuführen. Er wählt die Kohlensäure ihres hohen Absorptionscoëfficienten wegen, indem er Wasser damit unter starkem Druck sättigt und mit dem Mehl mischt, dann den Druck aufhebt und die Kohlensäure unter fortwährendem Kneten entweichen lässt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende:

A ist eine starke eiserne Hohlkugel, bestimmt, um darin das Mehl mit Wasser und Salz zu mischen. Sie hat einen Durchmesser von 3 Fuss und widersteht einem Druck von 300 Pfund auf den Quadratzoll. Eine obere Oeffnung (zum Einlassen des Mehls und Salzes) und eine untere (zum Auslassen des Teiges) können luftdicht verschlossen werden. Senkrecht durch ihren Mittelpunkt geht eine Axe, von der Arme (bestimmt zum Mischen des Teiges) ausgehen. Diese wird bewegt durch ein Getriebe von Rädern, das durch den Riemen *H* mit einer Dampfmaschine in Verbindung steht. *L* ist ein inwendig verzinntes Kupfergefäss, unten durch die Röhre *a*, oben durch die Röhre *l* mit dem Mischgefässe *A* zusammenhängend. Diese Röhren können durch die Hähne *b* und *d* abgeschlossen werden. Das Gefäss *L* steht ferner durch den Hahn *m* mit einem Wasserreservoir in Verbindung. Unten mündet die

in eine Rosette ausgehende Röhre *k* in dasselbe ein, welche mit dem Gasreservoir zusammenhängt.



Der Process wird auf folgende Weise geleitet. Der Gasometer wird mit Kohlensäure (erhalten aus Kreide und Salzsäure) gefüllt. Versuche, dieselbe durch Glühen von Kreide in eisernen oder thönernen Retorten unter Ueberleiten von Wasserdampf zu erhalten, gaben ungünstige Resultate. Die Gefässe platzten. Durch den Hahn *m* wird

das Gefäss *L* mit 20 Gallonen (200 Pfund) Wasser versehen. Ein Sack Mehl und 3 bis 4 Pfund Salz werden in das Mischgefäss *A* gethan, das darauf luftdicht verschlossen wird. Aus beiden Gefässen wird dann der grössere Theil der Luft entfernt. Darauf wird das Wasser in *L* unter einem Drucke von 200 Pfund auf den Quadratzoll mit Kohlensäure gesättigt. Dieselbe tritt durch die Rosette der Röhre *k* ein und was von ihr aus der Wassersäule wieder austritt, geht durch die Röhre *l* in das Mischgefäss *A* über. So werden gleichzeitig beide Gefässe mit einer condensirten Atmosphäre gefüllt und das Wasser gesättigt. Sobald der Druck von 200 Pfund auf den Quadratzoll erreicht ist, wird der Hahn *b* geöffnet und die nöthige Menge Wasser in das Mischgefäss eingelassen. Die Mischarme werden jetzt in Bewegung gesetzt, der Druck wird allmählich bis auf 100 Pfd. erniedrigt und die entweichende Kohlensäure lockert den Teig im Momente seiner Bildung auf. Nach 4 bis 6 Minuten wird der Hahn bei *O* geöffnet und der zähe aufgelockerte Teig fliesst unter allmählich sich verringerndem Drucke in passende Zinngefässe oder Körbe aus. Eine gebogene Stange, welche bei *O* in das Mischgefäss eintritt (in der Zeichnung weggelassen) und seine Wände berührt, dient dazu, um die letzten anhängenden Reste des Teiges zu lösen.

Das übliche Gewicht der Brode beträgt 2 Pfd. („*Half-quartern-loaves*“) und um sie herzustellen, werden, nach Augenmaass, 2 Pfund 4 Quentchen Teig in die Gefässe eingelassen. Diese werden nun in eiserne Rahmen umgekehrt, welche neben einander auf den Rand des eigenthümlich construirten Ofens gesetzt werden. Wenn der Teig in den Backofen eintritt, so ist er nämlich ungewöhnlich kalt. Theilweise weil kaltes Wasser zum Kneten angewandt worden, theilweise weil das entweichende Gas Wärme bindet, ist seine Temperatur ca. 25° C. unter der Temperatur von gewöhnlichem Brodteig. Er dehnt sich desshalb langsamer im Backofen aus, als gewöhnliches Brod, und verlangt besondere Vorsicht, damit sich die obere Kruste erst im letzten Moment der Operation bilde. Diese Vorsichtsmassregel ermöglicht es zugleich, das Was-

ser des Teiges rascher zu verdunsten, also die Backung in kürzerer Zeit vorzunehmen, als gewöhnlich. Für diesen Zweck hat Dauglish einen Ofen construirt, dem er den Namen eines „Wanderofens" giebt, weil der aus eisernen Platten bestehende Boden, auf welchem die Brode liegen, Theil einer Kette ohne Ende bildet, die über zwei Räder läuft, deren Geschwindigkeit man regeln kann. Diese Platten werden von unten geheizt; nur im hinteren Theile des Ofens wird ihm von oben Hitze zugeführt. Der Teig tritt an der einen Seite in ihn ein, durchläuft seine Länge von 40 Fuss innerhalb einer Stunde und tritt ausgebacken an der anderen Seite aus.

Unter den Vortheilen des Dauglish'schen Verfahrens tritt die grosse Reinlichkeit und Schnelligkeit desselben sofort ins Auge. Von dem Moment an, wo das Mehl die Mühle verlässt, bis da, wo das fertige Brod aus dem Ofen kommt, wird es von keiner Hand berührt. Fünf Stunden, welche durch Gährung, und 3 Stunden, welche gewöhnlich durch Kneten und Backen eines Sackes Mehl in Anspruch genommen werden, sind hier zusammen auf 1½ Stunden reducirt. Die Unabhängigkeit des Verfahrens von den Zufälligkeiten der äusseren Temperatur, von der Beschaffenheit der Hefe und des Mehls ermöglicht es ferner, unter allen Umständen ein gleichmässiges Product hervorzubringen. Die Vermeidung aller Nebenproducte der Gährung, der Essigsäure, der Buttersäure, der Milchsäure, der Umwandlungsproducte des Klebers ist noch besonders zu berücksichtigen. Nasses Mehl enthält bekanntlich häufig metamorphosirte stickstoffhaltige Bestandtheile, welche ihm beim Gähren eine braune Farbe ertheilen und häufig die Bildung eines lockeren Teiges unmöglich machen. Nach Miège Monris ist ein der Diastase ähnlicher Bestandtheil der Kleie, das Cerealin, der Ausgangspunkt dieser Veränderung. Nach Chevreul kann dieselbe eintreten auch wenn das Korn sorgfältig von seiner äusseren Haut befreit war. Die Bäcker wirken ihr häufig durch Zumischen von Alaun entgegen, einer Reaction, die durch Liebig theilweise erklärt ist.

Kleber wird durch Essigsäure und Milchsäure löslich,

durch Alaun wieder unlöslich gemacht. Durch Dauglish's Verfahren wird die Benutzung geringerer Mehlsorten ermöglicht, ohne dass das Brod desshalb an Güte verliert, und für die Benutzung von Alaun fällt bei ihm der Grund weg. Noch directer nützt es dem Bäcker dadurch, dass es Maschinenarbeit für Handarbeit substituirt, durch Verkürzung der Arbeitszeit, die Nachtarbeit unnöthig macht und so mehrere Krankheitsursachen aus seinem Gewerbe entfernt.

Endlich noch verdient die ökonomische Seite des Verfahrens hier um so mehr der Berücksichtigung, als sie zusammenhängt mit der chemisch wichtigen Frage nach dem Gewichtsverlust des Mehls durch die Gährung.

Die bisherigen Angaben gründen sich auf zwei verschiedene Methoden, nämlich 1) auf die Bestimmung des bei der Gährung entstehenden Alkohols (Graham), und 2) auf Versuche über die Ausbeute einer sorgfältig überwachten Backung (Heeren, Dingler's Journal Bd. 131). Eine dritte Methode, gegründet auf die Untersuchung des Verhältnisses der gasförmigen zu den festen Bestandtheilen im Brode, hat zu Irrschlüssen geführt, weil die durch den Teig entweichende Kohlensäure nicht mit in Anschlag gebracht wurde. Einen Beweis für die Grösse der entweichenden Gasmenge liefert Dauglish durch die Thatsache, dass, um einem Biscuitteig, welcher Fett enthält, nach seinem Verfahren dieselbe Lockerheit wie dem Brode zu ertheilen, die Hälfte der gewöhnlich angewandten Menge Gas genügt. Das Fett verhindert bis zu einem gewissen Grade das Entweichen des Gases; ebenso wirken klebrige Substanzen, wie z. B. gekochtes Mehl.

Kochsalz ertheilt dem Mehl dieselbe Eigenschaft in geringerem Grade und eine zu grosse Menge Kochsalz verhindert, wie ich der Angabe eines Bäckers entnehme, die Bildung eines lockeren Teiges, weil es der Kohlensäure den Weg versperrt, während ungesalzenes Brod aller Kohlensäure den Austritt erlaubt und daher zusammenfällt. Die Angabe, dass das Verhältniss der gasförmigen Bestandtheile zu den festen = 2 : 1 sei, ist zu niedrig gegriffen. Die folgende Betrachtung, auf Dauglish's Ver-

suche gegründet, führt zu einem sicherern Resultate. Dauglish's Mischgefäss fasst 10 Buschel. Wenn darin 3½ Buschel Mehl mit Wasser gemischt werden, so nehmen sie nur die Hälfte des ursprünglichen Raumes ein. Durch Kohlensäure in einen lockeren Teig verwandelt, füllen sie das Gefäss gerade aus. 1½ Theile feste Substanz bilden 10 Theile Teig, in welchen also 1 Theil fester Substanz mit 5 Theilen Gas gemischt ist. Im Ofen nimmt Dauglish's Brod das doppelte Volum an. Wir werden von der Wirklichkeit nicht stark abweichen, wenn wir diese Verhältnisse auf durch Gährung entstandenes Brod übertragen, und wir erhalten so ein Resultat, das mit den anderweitig gewonnenen ziemlich übereinstimmt. Die durchschnittliche Wassermenge eines Laibes Brod von 4 Pfund Gewicht beträgt 42,5 p.C. Dasselbe enthält also 11,900 Gran Wasser und 16,100 Gran feste Substanz. 422,5 Gran der letzteren ist unorganische Materie, 15,6775 Gran Stärke und Kleber. Ein 4-Pfund-Laib Brod hat einen Cubikinhalt von $9 \times 6{,}5 \times 5 = 292$ C.-Zoll. Neun Zehntel dieses Volumens = 262,8 Cubikzoll sind luftförmig, von denen jedoch nur die Hälfte = 131,4 Cubikzoll der Kohlensäure resp. der Gährung ihren Ursprung verdankt. 131,4 Cubikzoll Kohlensäure wiegen 62 Gran, und da ein Aequivalent Traubenzucker (198) vier Aequivalente Kohlensäure (88) bildet, so entsprechen 62 Gran Kohlensäure einem Verluste von 140 Gran Zucker oder kaum einem Procent der angewandten Menge Stärke und Kleber. Aus Graham's Versuchen berechnet sich der Verlust auf 0,7 bis 2,1 p.C.; Heeren bestimmt ihn auf 1,5 p.C. des angewandten Mehls. Dem Verluste durch Gährung und gleichzeitig dem geringen Verluste an Mehl, welches durch Verstäuben in offenen Räumen verloren geht, sollte der ökonomische Gewinn des Dauglish'schen Verfahrens entsprechen. Er gab ihn vor mehreren Jahren auf 11 p.C. an. Diese Zahl war offenbar zu hoch gegriffen. Die verhältnissmässig kurze, vielleicht früher zu kurze Zeit, welche das Brod im Ofen blieb, mag mehr als die übliche Menge Wasser darin zurückgehalten haben, und mehr als nach den heutigen Vervollkommnungen darin enthalten ist. Die neuesten

Angaben Dauglish's entsprechen der oben gemachten Voraussetzung. Danach werden aus 280 Pfd. (einem Sack) Mehl 192 Laib Brod von 2 Pfund gewonnen. Nach Angaben, die ich einem erfahrenen und gebildeten Bäcker (Herrn Bonthron in London) verdanke, erhält man bei dem alten Verfahren etwa 188 oder 190 Zwei-Pfund-Brode aus dem Sack Mehl. Danach ergiebt Dauglish's Verfahren also einen Mehrgewinn von 1 bis 2,1 p.C. Obgleich zu dieser Ersparniss noch die an Zeit und Arbeitskraft kommt, so ist der Verkaufspreis des Brodes heute noch um ein Unbedeutendes höher, als der von gewöhnlichem Brode. Der Geschmack des *„aërated bread"* sagt den meisten Leuten zu. Es ist frei von jeder Säure und würde aus diesem Grunde vielleicht fade sein, wenn nicht ein grösserer Zusatz von Salz dem Mangel entgegenwirkte. In diätetischer Beziehung wird es fast allgemein empfohlen. Die Gegner desselben stützen ihre Meinung auf die Ansicht, es sei für die Verdauung nothwendig, dass die Stärkekörner durch Gährung aufgebrochen werden, und auch die durch sie hervorgebrachten „Extractivstoffe" erleichtern die Verdauung: eine Ansicht, die wohl schwerlich jemals durch Versuche begründet worden ist.

Die Production dieses Brodes in London entspricht gegenwärtig dem Consum von 30 Sack Mehl täglich. Diese Menge ist nicht als ganz gering anzusehen, wenn man bedenkt, dass nur eine Fabrik zu ihrer Hervorbringung vorhanden ist und dass die wenigen Jahre ihrer Existenz nicht hinreichen konnten, das grosse Publicum für das Verfahren zu gewinnen.

London, Januar 1861.

LVII.
Bemerkungen zu Bessemer's Stahlbereitung.

Von
Prof. Alexander Müller.

Die herrliche Idee Bessemer's, das Roheisen durch wohl abgemessene Entkohlung unmittelbar in Gussstahl zu verwandeln, statt diesen, wie bisher, durch mühsames Schmelzen der äusserst schwierig zu sortirenden Stücken von Cementstahl zu bereiten, der seinerseits durch die kostspielige und unsichere Methode des Glühens mit Kohle aus Stabeisen gewonnen ward, welches letztere, seinen chemischen Eigenschaften nach, als das natürliche Endproduct aller Eisenindustrie, doch noch allgemein den Ausgangspunkt für alle Eisenwaaren von niedrigerem Kohlengehalt als dem des Roheisens, trotz seiner höchst umständlichen Herstellung, bildet — diese herrliche Idee ist nun endlich in das Stadium der Verwirklichung gelangt, dass ihre industrielle Ausführbarkeit nicht mehr bezweifelt wird. Die ersten grösseren Versuche sind zwar bereits vor fünf Jahren in England angestellt worden, aber noch vor zwei Jahren, nachdem man während ungefähr 10 Monaten mit der Methode auch in Schweden experimentirt hatte, betrachteten die Männer der Praxis die Bessemer'sche Stahlbereitung als eine müssige und hoffnungslose Erfindung, weil dieselbe nie ein homogenes, schlackenfreies Product liefern könne. Leider war die Wirklichkeit nicht im Stande, jene verurtheilende Behauptung völlig zu widerlegen, indem ein tadelloser Stahl nur ausnahmsweise erzeugt wurde, wenn die Constellation der einwirkenden Umstände eben eine günstige war; diese Umstände zu beherrschen, war man weit entfernt, weil man sie trotz vielfachen und höchst kostspieligen Probirens mit Tausenden von Centnern Roheisen noch nicht hatte kennen lernen. Die Idee sollte parforce verwirklicht werden.

Auch die eisernste Geduld musste bei so erfolglosen Versuchen ermüden, selbst wenn die Geldkrisis vom Jahre 1857 nicht gleichzeitig zu haushälterischer Sparsamkeit ernst gemahnt hätte — und der Besitzer des Eisenwerkes Edsken in Gestriksland, Herr Consul Göranson, war entschlossen, alle weiteren Versuche mit der Bessemer'schen Stahlbereitung einzustellen.

In diesem traurigen Zustande fand ich die Angelegenheit, als mich eine Amtsreise Ende Juni 1858 in die Nähe von Edsken führte und mit Herrn Göranson bekannt machte. Ich wohnte einer Stahlblasung bei; ich sah, dass die befolgte Methode viel zu wünschen übrig liess, aber bei näherer Besprechung der Verhältnisse befestigte sich mir mit unwiderstehlicher Gewalt die Ueberzeugung, dass man mit Einhaltung eines mehr naturwissenschaftlichen Weges als dem des rohen Probirens nach den Kunstregeln der gewöhnlichen Eisenindustrie wohl zu einer gewissen Herrschaft über die einwirkenden Umstände müsse gelangen können.

Diese Ueberzeugung gewann ich vorzüglich durch die Thatsache, dass die Selbstverbrennung*) des Gusseisens

*) Ich spreche von einer Selbstverbrennung des Roheisens während der Bessemer'schen Stahlbereitung, weil ich die vom Urheber der Methode gehegte Ansicht auch jetzt noch nicht aufgegeben habe, dass nämlich die Entkohlung des weissglühenden Eisens auf einer unmittelbaren Oxydation durch die eingeblasene Luft beruht, in ähnlicher Weise als man aufspritzende Tropfen des eben vom Hohofen rinnenden Eisens oder als man eine Stahlfeder in Sauerstoffgas mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen sieht, nur dass sie nicht wesentlich durch vorerst gebildetes Oxyd oder durch Frischschlacke bedingt wird, so wichtig auch die Gegenwart dieser Körper für die Frischung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist, um den Sauerstoff der Gebläseluft auf das Eisen zu übertragen. Das schliesst nicht aus, dass unmittelbar gebildetes Eisenoxyd (oder Eisenoxydul) zur feinen Vertheilung des Sauerstoffs durch die Eisenmasse dienen kann, indem es in dem flüssigen Metall mechanisch einmengbar ist, wie Thon (oder auch Luft) mit Wasser angerührt werden kann. Das eigenthümliche gewaltsame Aufkochen des Eisens, das man mitunter im Bessemer'schen Ofen oder selbst während des Abzapfens in die Coquillen beobachtet, scheint darauf zu beruhen,

im Stahlofen mehr als einmal von *einer Temperatur* gefolgt war, *welche fast völlig entkohltes Eisen, weiches Schmiedeeisen, wie Quecksilber zum dünnen Fluss brachte.* Auf der Dünnflüssigkeit des mehr oder weniger entkohlten Eisens aber beruht die Möglichkeit, das weiche Eisen oder den Stahl schlackenfrei und homogen zu gewinnen. Mit der Herrschaft über eine ausreichend hohe Temperatur war also die Möglichkeit, ein brauchbares Product zu erblasen, auf's Engste verknüpft; in zweiter Linie stand dann die Aufgabe, der Entkohlung so Herr zu werden, dass man nach Belieben, und nicht nach Zufall, härteren oder weicheren Stahl oder Schmiedeeisen erzeugen könne.

Bezüglich des ersten Punktes musste man untersuchen, auf welche Weise man am sichersten und vollständigsten der Abkühlung vor und während der Entkohlung entgegenwirken könne.

Mit je höherer Temperatur das Eisen in den Stahlofen gebracht wird, desto leichter oxydirt es sich. Das Beste würde sein, das Roheisen direct vom Hohofen in den Stahlofen fliessen zu lassen; wo das nach den örtlichen Verhältnissen nicht thunlich ist, muss man sein Augenmerk darauf richten, die Giesskelle, welche das Roheisen aufnehmen soll, vorher möglichst zu erhitzen und in kürzester Zeit in den Stahlofen zu entleeren. Mit gleicher Sorgfalt ist dem Stahlofen vor Aufnahme des Roheisens eine möglichst hohe Temperatur zu geben. Zu solcher Anheizung eignet sich Coke am besten, wenn nicht etwa dessen Berührung einen ungünstigen Einfluss auf das schmelzende Holzkohleneisen ausübt.

Ebenso sehr war darauf zu achten, dass nicht die eingeblasene Luft, statt durch Unterhaltung des Verbrennungsprocesses die Temperatur zu erhöhen, vielmehr die Abkühlung beschleunigte. Obgleich das Eisen für sich zur Erzeugung einer hohen Verbrennungstemperatur sehr geeignet erscheint, weil dessen Verbrennungsproduct ein fester Körper ist, im Gegentheil zu den stark wärmebin-

---

dass unvollständig entkohltes Eisen und mit fein eingemengtem Oxyd beladenes Eisen durcheinander geschüttet werden.

denden Verbrennungsproducten des Kohlenstoffs oder der festen Kohlenwasserstoffverbindungen, so verschwindet doch dieser Vortheil in dem Grade, als der Sauerstoff der Luft nur theilweise verbraucht wird und der Rest gleich dem Stickstoff der Luft, statt Wärme zu geben, Wärme entführt. Selbst die Schnelligkeit der Oxydation ist von Bedeutung, denn je schneller die Verbrennung des Eisens verläuft, um so mehr übersteigt die Wärmebildung die unmöglich ganz zu vermeidende Wärmeleitung nach aussen.

War diese erste Aufgabe, nämlich die Temperatur des verbrennenden Eisens hinlänglich hoch und damit zugleich das Eisen dünnflüssig zu erhalten, gelöst, so konnte man mit ziemlicher Sicherheit auch auf die Erreichung des andern Zieles hoffen, auf das Ziel eines willkürlichen Abschlusses der Oxydation bei mehr oder weniger vollständiger Decarbonisation des Roheisens. Die Gewichtsmenge des eingeblasenen Sauerstoffs im Vergleich mit der Gewichtsmenge des eingesetzten Roheisens musste ein um so sicherer Maasstab für den Verlauf des Processes werden, je gleichartiger die übrigen Bedingungen von einer Operation zur anderen gegeben wurden. In erster Reihe musste hierbei die Gleichartigkeit des Ganges im Hohofen als Bedingung eines gleichartigen Roheisens gefordert werden. Wenn auch der calorische Effect verbrennenden Eisens nicht wesentlich geändert werden kann durch die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt des grauen oder halbirten Eisens oder des Spiegeleisens, oder selbst durch Unterschiede im Mangangehalt und anderer Beimengungen, so scheint doch die Vermuthung gerechtfertigt, dass durch diese Verhältnisse die Neigung des Eisens zur Oxydation ganz bedeutend beeinflusst werde. Besonders möchte der Mangangehalt des Roheisens von entscheidendem Einfluss sein, weil mir das Mangan vor allen anderen Bestandtheilen des Roheisens geschickt erscheint, wie ein Zunder die Oxydation einzuleiten und zu unterhalten. Mit der Erzeugung eines fortwährend gleichartigen Roheisens hängt auch die Gleichartigkeit der Temperatur zusammen, wenn man nur immer mit gleicher Sorgfalt die Abkühlung des

abgestochenen Eisens während des Ueberfüllens in den Stahlofen verhütet oder vermindert.

Man hatte ferner eine möglichste Gleichmässigkeit zu erstreben in der Beschaffenheit des Stahlofens und der Gebläseluft. Bezüglich des Stahlofens ist vorzüglich zu berücksichtigen die Temperatur vor dem Einsetzen des Eisens; da er häufige Erneuerung verlangt, theils der Formen, theils der inneren Auskleidung überhaupt, so können leicht Ungleichheiten in der Gestalt wie im Trocknungsgrad vorkommen. Bezüglich der Luft ist möglichste Gleichmässigkeit zu beachten in deren Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt, in deren Druck und Schnelligkeit, sowie Richtung und Vertheilung. Nach den lehrreichen Beobachtungen des Königl. Preuss. Oberinspector Eck scheint ein grösserer Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine Temperaturerniedrigung im Hohofen zur Folge zu haben; eine ähnliche Wirkung dürfte die Feuchtigkeit der Luft im Stahlofen äussern. Eine höhere Temperatur der Luft scheint vortheilhaft, weil sie der Abkühlung des Ofens entgegenwirkt, dagegen dürfte dieser Vortheil mehr als aufgewogen werden durch die damit verbundene Verdünnung der Luft. Der Druck der eingeblasenen Luft muss nach der Höhe der Eisensäule bemessen werden, welche zu durchbrechen ist; er muss den Druck der Eisensäule noch um etwas übertreffen, um das Einströmen des Eisens in die Formen zu verhüten. Jeder Ueberschuss trägt dazu bei, die Schnelligkeit der Luftströmung durch das Eisen zu befördern, also die Entweichung der Luft aus dem Eisen, ohne völlige Ausnutzung des Sauerstoffs, zu beschleunigen. Mit Einhaltung dessen wird eine Vergrösserung der Eisensäule oder mit anderen Worten: eine Ausstreckung des Ofens in der Höhenrichtung auf Kosten der Weite zur Verdichtung des eingeblasenen Sauerstoffs und so mittelst zur Lebhaftigkeit des Verbrennungsprocesses beitragen.

Wir haben endlich von der Richtung und Vertheilung der eingeblasenen Luft zu sprechen, insofern davon die Verwerthung ihres Sauerstoffs abhängt. In je kleineren Blasen und je weiter in das Innere die Luft in die Eisen-

masse eindringt und je länger sie darin zurückgehalten wird, um so leichter muss die Entkohlung des Eisens vor sich gehen. Zugleich hat man in der eingeblasenen Luft den einfachsten Rührapparat, um die innigste Mischung des mehr oxydirten mit dem noch weniger entkohlten Eisen zu bewirken, worauf ein kurzes Stehenlassen des flüssigen Eisens im Ofen*) zur Abscheidung der noch eingemengten Schlackentheilchen auf die Oberfläche des schwereren Metalls genügen dürfte.

Die hier dargelegten Ansichten vom Wesen der Bessemer'schen Stahlbereitung schienen von der Wahrheit nicht sehr abzuweichen; sie erklärten einige Beobachtungen und zeigten, auf welche Weise die ferneren Versuche zu führen wären. Sie erklärten, dass Anwendung erhitzter Gebläseluft ohne Nutzen war, dass im Gegentheil die Stahlbereitung während des Winters bessere Resultate lieferte als während des Sommers; dass eingeblasener Wasserdampf den Gang des Stahlofens sehr verschlechterte, dass Einführung von Kieselsäure, Kohlenstaub und Braunsteinpulver mit der Gebläseluft in den Stahlofen ebenso erfolglos war, als eine Ladung des Ofens mit den gekörnten Stahlabfällen oder Schlacken einer früheren Schmelzung, dass dagegen ein Mangangehalt des Roheisens die Entkohlung wesentlich fördern müsse.

Bezüglich dessen, was in Zukunft zu geschehen habe, schien es wohl deutlich, dass eine Verbesserung des Hohofenganges, eine stärkere Anheizung der Schöpfkellen und des Stahlofens, eine beschleunigte Ueberfüllung des Roheisens vom Hohofen in den Stahlofen, eine Verengerung des letzteren zur Hervorbringung einer höheren Eisensäule, eine Verstärkung des Druckes der Gebläseluft und vorzüglich die Anwendung einer einzigen Reihe Formen statt der bisher gebrauchten zwei Reihen zu einem regelmässigen Gang der Stahlbereitung beitragen werde, doch

---

*) In sehr sinnreicher Weise verschliesst Herr Bessemer nach vollendeter Entkohlung durch von der Gebläseluft bewegte Thonpfropfen die Formen von innen gegen das von aussen eindringende sen.

glaubte ich den Rath geben zu müssen, alle weiteren Experimente so lange ganz zu unterlassen, bis man einen wissenschaftlich gebildeten Chemiker gewonnen habe, der den Gang der Operationen durch sorgfältig ausgeführte Analysen aufhellen könne. Eine vergleichende Untersuchung von Proben des eingesetzten Eisens, vor und während des Stahlblasens, sowie von den gleichzeitig gebildeten Schlacken und dem Endproducte, dem fertigen Stahl oder weichen (vielleicht stickstoffhaltigen) Eisen*) genommen, musste Einsicht in die allmähliche Verwandlung des Roheisens und in die Rolle der mehr oder minder zufälligen Begleiter des Eisens, als des Mangans, der Kieselsäure u. s. w., geben. Die wichtigsten Aufschlüsse aber dürfte man von einer Untersuchung der aus dem Stahlofen strömenden Gase erwarten; durch sie erhält man ein Bild von der Betheiligung der Gebläseluft an der Entkohlung des Eisens, theils in wie weit der Sauerstoff bei diesem oder jenem mechanischen Arrangement des Ofens und der Formen, mehr oder weniger vollständig, verbraucht wird, theils in welchem Verhältniss die Verbrennung des Kohlenstoffs zur Oxydation des Eisens und dessen Begleitern steht.

Eigenthümliche Umstände liessen jedoch den Besitzer des Eisenwerkes auf Benutzung der von den vorgeschlagenen wissenschaftlichen Untersuchungen zu verhoffenden Aufschlüsse verzichten und ein weiteres Experimentiren auf gut Glück vorziehen.

In der That schien auch das Glück hold zu sein. Mit Einführung der oben angedeuteten Verbesserungen gewann die Stahlbereitung unzweifelhaft an Sicherheit. Besonders

*) Das weiche Eisen, was mitunter statt Stahl durch zu weit geführte Entkohlung gewonnen wurde, war grossblätterig krystallinisch im Bruch, wenig zäh und weicher als gewöhnliches Schmiedeeisen, übereinstimmend mit den Eigenschaften, wie sie vom Stickstoffeisen berichtet werden. Die Zähigkeit lässt sich vielleicht durch wiederholtes Ausrecken und Zusammenschweissen (Gerben) vermehren. Die kohlenstoffärmsten Sorten solchen Eisens dürften sich zur Herstellung von Ankern, Leitungsdrähten u. s. w. für galvanomagnetische Zwecke eignen.

vortheilhaft zeigte sich die Beschränkung der Formen auf eine einzige Reihe nahe am Boden des Stahlofens, indem hierdurch bewirkt ward, dass sämmtliche Gebläseluft die Eisensäule in deren gesammten Höhe durchdringen musste, wie viel oder wie wenig das Eisen auch aufschäumen mochte, während vordem die von der oberen Reihe eingeblasene Luft mehr oder weniger unbenutzt, also abkühlend, durch die geringere Menge darüber stehenden Eisens entwich. Zahlreiche und theuere Versuche kostete dagegen die Beantwortung der Fragen, welche Weite der Formen, welche Anzahl und Richtung derselben, welche Windpressung ist für die gegebenen Verhältnisse des Stahlofens die zweckmässigste?

Betreffend die Richtung der Formen war es wohl bei der Cylindergestalt des Ofens das Natürlichste, die Luft von der Peripherie nach dem Centrum einzublasen; bei gehöriger Pression drang die Luft auf solche Weise in aufsteigender Bogenlinie nach der Mitte der Eisenmasse, hob sie gleich einer Fontaine gegen die Decke des Ofens und liess beim Entweichen das Eisen an den Wänden des Ofens zu erneutem Kreislauf zurücksinken. Man hatte aber zur Zeit den Formen eine etwas excentrische Stellung gegeben, um das Eisen in eine rotirende Bewegung zu versetzen. Wozu das nützen sollte, war dem Hüttenpersonal nicht klar, genug die Einrichtung war so getroffen und an dem so eingerichteten Ofen versuchte man weitere oder engere Formen mit schwächerer oder stärkerer Pression, doch ohne entscheidende Erfolge. Man stellte dann die Formen einmal central und fand dabei eine deutliche Verschlechterung des Ganges, zu Folge einer auffallenden Abkühlung des Eisens während des Blasens. Man kehrte darauf zur excentrischen Stellung der Formen zurück, aber mit Verdoppelung ihrer Anzahl und beobachtete eine ebenso auffallende Temperatursteigerung im Eisen, als kurz zuvor Abkühlung mit den central gerichteten Formen*). Von diesem Tage an (Ende

*) Die aus der doppelten Anzahl (10) Formen excentrisch eingeblasene Luft scheint demnach hinreichend in das rotirende Eisen

Juli 1858) ging die Stahlbereitung unvergleichlich sicherer als früher, weil man die Erzeugung und Erhaltung des nöthigen Hitzgrades mehr in seine Gewalt bekommen hatte, aber die Methode hat seit dieser Zeit nicht die Fortschritte gemacht, die man damals zu hoffen berechtigt war, und wird wohl auch nur langsam sich fortentwickeln, so lange man die Ausführung der von mir angedeuteten wissenschaftlichen Untersuchungen für überflüssig hält. Ueber die technische Seite der Bessemer'schen Stahlbereitung sind durch Herrn Hüttendirector Grill erschöpfende Berichte in den Annalen des schwedischen Eisencontors mitgetheilt worden.

LVIII.

Ueber das Verhalten der aus Kieselsäure bestehenden Mineralien gegen Kalilauge.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Decbr. 1860.)

In seiner wichtigen Abhandlung über den amorphen Zustand der Körper hat Fuchs mit Recht die Kieselsäure als Beispiel gewählt, das Verhältniss vom Quarz zum Opal festgestellt und gezeigt, dass jener von Kalilauge nur wenig, dieser aber, selbst in Stücken, leicht aufgelöst werde, wenn gleich manche Abänderungen (Hyalith) weit schwerer auflöslich sind als andere, und namentlich schwerer

---

einzudringen und von ihm hinreichend lange zurückgehalten zu werden, dass ihr Sauerstoff vollständiger als bei centraler Einblasung zur Oxydation verwendet wird. Eine ähnliche Einrichtung dürfte überall da zweckmässig sein, wo eine Flüssigkeit zur Absorption oder Waschung eines Gases (z. B. bei der Leuchtgasfabrikation in den Kalkwassertrögen) angewendet wird.

als die künstlich dargestellte, fein zertheilte amorphe Säure. Fuchs hatte gefunden, dass Chalcedon und Feuerstein theilweise in Kalilauge auflöslich seien; er erklärte sie demgemäss für Gemenge von Quarz und Opal, welcher letztere ihren Wassergehalt und ihr etwas geringeres spec. Gewicht bedinge. Er behauptete, dass alle jene *dichten* Kieselsäuremassen, welche so häufig sind, in opalfreie und opalhaltige unterschieden werden müssen, und dass Hornstein und Kieselschiefer zu jenen, Chalcedon und Feuerstein zu diesen gehören.

Neuerlich hat Hr. H. Rose in einer wichtigen Abhandlung über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure*) die natürlich vorkommenden dichten Massen derselben, wie Chalcedon und Feuerstein, im wesentlichen für Quarz erklärt, und ihre leichtere Angreifbarkeit durch Reagentien aus Gründen der Analogie als Folge ihres dichten Zustandes betrachtet.

Da dichte Massen möglicherweise Gemenge sein können, da die Quarz- und Opalbildung auf nassem Wege erfolgt ist, so wäre es möglich, dass die Ansichten von Fuchs und H. Rose, jede bis zu einem gewissen Punkte, richtig wären, d. h. dass es Chalcedon, Feuerstein etc. gäbe, der aus Quarz, und solchen, der aus Quarz und Opal bestände.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu sehen, ob Kalilauge ein Mittel abgebe, Quarz und Opal neben einander zu erkennen, ja ihrer Menge nach zu bestimmen. Es würde diess der Fall sein, wenn der reine Quarz kaum angegriffen würde von einer Lauge, die den Opal noch mit Leichtigkeit auflöst. Allein dem ist nicht so. Manche Opale selbst werden sehr allmählich aufgelöst; der Gang der Löslichkeit der dichten Kieselsäuremassen ist nicht so constant, dass man einen beträchtlich leichter löslichen Antheil (Opal) von einem evident schwerer löslichen (Quarz) zu unterscheiden wagen dürfte.

*) Pogg. Ann. Bd. 108, p. 1 u. dies. Journ. LXXXI, 223.

	Specifisches Gewicht.	Procent. Verlust über Schwefelsäure.	(Wasser) beim Glühen.	(Wasser) Gesammtmenge.	Procent. Rückstand nach dem Kochen mit Kalilauge. I. — II. — III. — IV. — V.
Derber weisser Quarz. Querbach . .			27		97,76 — 94,96 — 92,25
Grauer Hornstein. Schneeberg . . a.		0,37	1,86	2,23	87,18 — 85,0
b.		0,45	1,90	2,35	
Achat. Sachsen	2,661	0,13	0,26	0,39	97,57
Chalcedon. Färröra . . . . a.	2,624	0,20	0,39	0,59	92,8 — 82,6 — 79,9
b.		0,21	0,37	0,58	
Chalcedon Ungarn.					
A. Durchscheinend	2,567	0,60	1,24	1,84	78,66 — 10,61 — 8,30 — 6,12
B. Trübe		1,17	1,43	2,60	65,0 — 9,3
Chrysopras . . . . A. a.	2,623	1,00	1,08	2,08	14,4 (Dieser Chr. ist=97,0 Kieselsäure, 0,4 Thonerde etc., 0,5 Kalk u. Magnesia.)
b.		0,94	1,14	2,08	
B.	2,635	0,59	1,24	1,83	92,24 — 56,98 — 49,41
Feuerstein, sogenannter Flintenstein . und	2,614 2,598	0,31	1,10	1,41	7,66 — 6,62
Feuerstein. Rügen.					
A. Durchscheinend	2,62	0,20	1,20	1,40	79,8 — 67,3 — 51,9 — 38,1 — 26,6
B. Trübe		0,13	1,12	1,25	51,5 — 44,8 — 39,5
Hyalith. Walsch	2,185	0	3,25	3,24	19,86 — 9,66 — 9,66
					13,10 — 9,77
geglühter					45,9 — 30,4 — 21,0
Halbopal. Grochau	2,101			6,55	7,21
Halbopal. Vallecas.					
A. Bräunlich	2,216	8,26	3,49	11,75	39,21 — 29,73 — 18,47
					(Dieser H. enthält 74,65 Ši. 10 Äl, 3,6 Ṁg.)
B. Weiss		1,78	2,76	4,54	53,53 — 22,26 — 19,18
Kieselsinter. Geisir		3,41	5,42	8,83	4,8.

Nebenstehende Tabelle enthält die Resultate der Arbeit, wobei das specifische Gewicht stets am groben Pulver bestimmt ist, der Gewichtsverlust über Schwefelsäure immer ein nach wiederholten Wägungen constanter ist, und die Rückstände erhalten wurden, indem man das feine Pulver mit einer Kalilauge aus 1 Theil Kalihydrat und 3 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde kochte, und dabei immer so viel Lauge nahm, dass die Menge des Alkalis die zwanzigfache von der des Minerals war. Der schwach geglühte Rückstand ist mit I bezeichnet. Wurde er derselben Operation in gleicher Weise (d. h. mit neuer Lauge) wiederholt unterworfen, so sind seine Mengen mit II, III etc. bezeichnet.

(Siehe die Tabelle.)

Wollte man glauben, dass in dem Fall, wo die Menge des Rückstandes sich nicht mehr bedeutend vermindert, das Aufgelöste in Opalmasse, der Rückstand in Quarzmasse bestehe, so gäbe es Chalcedon, der bis 92 p.C. Opal enthielte, Chrysopras bis 84, Feuerstein bis 91 p.C. Dann müsste aber das specifische Gewicht weit geringer sein, als es wirklich ist; es könnte von der Zahl 2,2 nicht sonderlich abweichen.

Daraus folgt wohl, dass man die dichten Mineralien: Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein als *dichten Quarz* zu betrachten habe, dem allerdings bisweilen, z. B. in Gestalt kieselschaliger Organismen in Feuersteinen, kleine Mengen amorpher Kieselsäure beigemengt sein können. Ihre Auflöslichkeit in Kalilage ist kein Beweis, dass sie grössere Mengen amorpher Kieselsäure enthalten, und es ist auf diesem Wege überhaupt nicht zu entscheiden, ob beide Arten der Kieselsäure neben einander vorhanden sind.

Analog ist das Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure. Wenn dieselbe, wie v. Kobell gefunden hat, gewisse Stellen und Schichten dichter Kieselsäuremassen leichter angreift als andere und als krystallisirten Quarz, so beweist diess nicht, dass jene aus amorpher Säure bestehen. Man darf mit H. Rose nur sagen, dass ein dichter Körper durch Reagentien leichter angreifbar sei als grössere ausgebildete Krystalle.

Auch optische Prüfungen, wie insbesondere die ausgedehnten mikroskopischen Beobachtungen des Hrn. Ehrenberg *), führen nicht zur sicheren Entscheidung der Frage, ob die fraglichen dichten Massen *wesentliche* Beimengungen von Opal enthalten.

LIX.
Notizen.

1) *Ueber einige Selenverbindungen.*

Als Nachtrag und theilweise Berichtigung zu den Mittheilungen Little's (s. dies. Journ. LXXIX, 254) dienen nachfolgende Notizen Dr. H. Uelsmann's (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 122).

Selenwasserstoff, nach Wöhler durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strom trocknen Wasserstoffs bereitet ist bei —15° noch gasförmig. Es wurde für die Darstellung der nachfolgenden Verbindungen direct, im Gemisch mit dem überschüssigen Wasserstoff, in die zu zersetzenden Lösungen der Metallsalze geleitet.

Selenarsenik, $AsSe_3$, aus einer schwach salzsauren Lösung von arseniger Säure gefällt, ist getrocknet rothbraun, schmilzt bei 260° zu einer schwarzen Masse, die amorph erstarrt und muschligen Bruch hat. Leicht in Alkalien mit dunkelrothbrauner Farbe löslich, die Lösung durch Luft augenblicklich zersetzt. Von Salpetersäure wird es anfangs unter Abscheidung rothen Selens, nachher völlig gelöst. Zusammensetzung 60,41—60,89 p.C. Se, die Rechnung erfordert 61,24 p.C.

Schmilzt man Arsen und Selen im Verhältniss von 1 : 2 Aeq. zusammen, so bildet sich eine schwarze glänzende Masse von muschligem Bruch, die sich theilweis mit rothbrauner Farbe in Natron löst und bronzefarbige

*) Monatsber. d. Acad. v. J. 1849 S. 65.

schimmernde Blättchen, anscheinend von der Zusammensetzung $AsSe_6$, hinterlässt.

Selenantimon, $SbSe_3$, aus Brechweinsteinlösung gefällt, ist trocken ein sammtschwarzes Pulver, welches bei 146° plötzlich zusammensintert und grau wird, bei Glühhitze schmilzt und zu einer grauen feinkörnig krystallinischen Masse erstarrt. Es verliert, in Wasserstoff erhitzt, nur einen Theil Selen. In heisser Kalilauge löst es sich mit braungelber Farbe.

Selenzinn. Einfach-Selenzinn, SnSe, aus Zinnchlorürlösung erhalten, ist dunkelbraun, fast schwarz, nicht schmelzbar, noch zersetzbar in Glühhitze ohne Luftzutritt. Schmilzt man 1 Aeq. Zinn mit 2 Aeq. Selen im Kohlensäurestrom zusammen, so bildet sich unter Feuererscheinung und Sublimation von Selen eine geschmolzene hellgraue grossblättrig krystallinische Masse von SnSe. — *Zweifach-Selenzinn*, $SnSe_2$, aus Zinnchloridlösung gefällt, ist dunkelorangefarben, trocken hellrothbraun. Es verliert beim Erhitzen in Wasserstoff die Hälfte Selen, und löst sich, wie das vorige, leicht in ätzenden und Schwefelalkalien. Analyse 43,01—44,83 p.C. Sn, Rechnung fordert 42,67 p.C.

Selenwolfram, WSe_3, aus mit Selenwasserstoff behandeltem zweifach-wolframsauren Natron mittelst Schwefelsäure gefällt ist schwarz, getrocknet glänzend, leicht löslich in ätzenden, Schwefel- und Selen-Alkalien. Beim Erhitzen verwandelt es sich in WSe_2.

Selenmolybdän, wie das vorige dargestellt, ist braun, aber stets durch eine schmutzig blaugraue Verbindung verunreinigt.

Selenwismuth, $BiSe_3$, aus wenig salpetersaurer Lösung des Nitrats gefällt, ist schwarz, schmelzbar, unlöslich in ätzenden und Schwefelalkalien, leicht in Salpetersäure löslich.

Selengold, $AuSe_3$, aus Goldchloridlösung erhalten, ist schwarz amorph und verliert beim Erhitzen alles Selen. Salpetersäure zieht das Selen aus.

Selenquecksilber. Durch Zusammenschmelzen beider Substanzen, gleichgültig in welchen Verhältnissen, bildet sich

stets die Verbindung HgSe, welches als braunes Gas flüchtig ist und sich in stahlgrauen glänzenden Krystallen verdichtet. Leitet man Selenwasserstoff in Quecksilberchloridlösung, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, 2HgSe + HgCl, ehe die schwarze Verbindung HgSe sich ausscheidet. Die weisse basische Verbindung ist nicht durch Salpetersäure zersetzbar und wird durch Natronlauge in die schwarze Verbindung $2HgSe + \dot{H}g$ verwandelt.

Selenkadmium, CdSe, ist dunkelbraun und entwickelt mit Salzsäure Selenwasserstoff.

Selennatrium, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege erhalten, ist farblos. Es löst sich schwer in Wasser und scheidet sich daher bald nach dem Einleiten von Selenwasserstoff in die Natronlauge aus. Durch Auflösen in der Wärme und Erkaltenlassen bekommt man lange dünne farblose Krystalle, die an der Luft sogleich roth werden.

---

2) *Bestimmung des Silbers.*

Auf das Verhalten der Jodstärke gegen Silbersalze, welches Pisani (s. dies. Journ. LXX, 382) beobachtete, hat F. Field eine titrirende Bestimmung des Silbers gegründet (*Chem. News. Vol. II. No.* 29. *p.* 17). Die Empfindlichkeit der Methode ist sehr gross und wird noch durch die leichtere Wahrnehmbarkeit des Endes der Reaction erhöht. Selbst Chlorsilber wirkt allmählich zersetzend ein und entfärbt die Jodstärke. Daher kann allenfalls auch Chlor bei Anwendung des Verfahrens anwesend sein, inzwischen ist es besser, dessen Anwesenheit, wenn irgend möglich, zu vermeiden. Von Quecksilber muss durchaus die Flüssigkeit frei sein, weil dieses eben so wie Silbersalz die Jodstärke entfärbt. Die übrigen Metalle, deren niedrigere Oxydationsstufen die Entfärbung ebenfalls hervorbringen, lassen sich durch Behandlung mit Salpetersäure unschädlich machen. Nur Antimon, weil es schwierig vollständig in Antimonsäure übergeht, kann die Zuverlässigkeit der Methode beeinträchtigen.

Der Verf. verfährt folgendermaassen: Statt eine titrirte Lösung von Jodstärke wendet man eine solche von Jod in Jodkalium an und tropft sie in die mit etwas klarem Stärkewasser versetzte Silberlösung so lange bis die blaue Färbung bleibend ist. Das Silbersalz bereitet man durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen nahe zur Trockne, Zersetzen mit überschüssigem kohlensauren Kalk und Auflösen in sehr schwacher Essigsäure. Wenn das zu untersuchende Material sehr reich an Kupfer ist, dann lässt sich wegen der blauen Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction schwer oder gar nicht erkennen.

---

3) *Ueber den Pektolith.*

Die geringe Uebereinstimmung der bisherigen Analysen dieses Minerals hat J. D. Whitney veranlasst, einige Wiederholungen anzustellen, da ein sehr reichlicher Vorrath reinen Materials aus dem Tunnel der Erie-Eisenbahn durch den Bergen-Hügel vorlag (Sillim. Amer. Journ. XXIX. No. 86. p. 205).

Da nach dem Verf. die Schwierigkeit der Analyse hauptsächlich in der reinen Abscheidung der Kieselsäure lag, so hat er auf diese besondere Sorgfalt verwendet. Das Resultat der Analysen dreier verschiedener Specimina war:

	1.	2.	3.	Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	54,82	54,76	54,27	28,942
$\dot{Ca}$	33,12	32,88	32,83	9,379
$\dot{Mn}$	0,66 }	1,16	1,24	0,290
$\dot{Fe}$	0,26 }			
$\dot{Na}$	8,78	9,17	8,94	2,306
$\dot{H}$	2,36	2,03	2,72 (aus d. Verlust)	2,44

Die directe Bestimmung des Wassers bei $+80^0$ C. ergab für 2. 3,03 p.C., für 3. 2,75 p.C.; letzteres war anscheinend das reinste.

Betrachtet man die Kieselsäure als $\dddot{Si}$ (das Atomgew. des Si = 21), so ergiebt sich die Formel $\dot{N}a_2\dddot{S}i_4 + 4\dot{C}a_2\dddot{S}i_2 + 3\dot{H}$, die in 100 Th. verlangt:

$\dddot{Si}$	54,22
$\dot{Ca}$	33,73
$\dot{Na}$	9,33
$\dot{H}$	2,74

---

4) *Vorkommen von Titaneisen.*

Eine unerschöpfliche Quelle von Titanerz findet sich nach St. Hunt (*Chem. News. Vol. II. No.* 31. *p.* 41) in Canada. In der Bai St. Paul am Lorenz, 60 Meilen unterhalb Quebeck, giebt es mehrere Ilmenit-Lager in einem geschichteten feldspathhaltigen Gestein. Eines davon ist 300 Fuss lang und 90 Fuss mächtig, und ein anderes noch grösseres soll in der Nachbarschaft davon existiren. Das Erz ist dicht, oft grobkörnig, von 4,56—4,66 spec. Gew. und enthält:

48,60	Titansäure
37,06	Eisenoxydul
10,42	Eisenoxyd
3,60	Magnesia
99,68	

In einigen Partien des Erzes findet man reichlich rothe Körner von Rutil eingesprengt.

Auch in den silurischen Gesteinen Ost-Canadas, wie in Sutton und Brome, findet sich Eisenerz mit mehr oder weniger Titangehalt, und bei St. François, etwa 60 Meilen südlich von Quebeck kommt im Serpentin ein 45 Fuss mächtiges Lager eines Eisenerzes vor, welches zu $\frac{2}{3}$ aus Magneteisen und zu $\frac{1}{3}$ aus Titaneisenerz besteht.

Bestätigt sich Chenot's Angabe, dass Titan mit Eisen eine Legirung von sehr merkwürdigen Eigenschaften bildet, so ist für die Gewinnung derselben kein Mangel an Titan zu befürchten.

---

5) *Gehalt verschiedener Kohlen an Chlor.*

Der bekannte Salmiakgehalt des wässrigen Destillationsproductes der Steinkohlen hat J. Leadbetter veranlasst, verschiedene schottische Kohlen quantitativ auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen (*Chem. News. Vol. II. No.* 46. *p.* 218). Es wurden zu dem Zweck je 1000 Grm. derselben mit Wasser ausgekocht und im Filtrat durch Silbernitrat dss Chlor ermittelt. Nachher äscherte man dieselben Kohlen ein und suchte in der Asche den Chlorgehalt. Bei keiner der letzteren konnte jedoch eine bestimmbare Menge gefunden werden (wohl desshalb, weil die starke Hitze beim Verbrennen der Coke die Chloride verflüchtigt hatte).

Es enthielten die Kohlen an Chlor:

	p.C.	In der Tonne.
von Lesmahagow	0,0153	2383
„ Boghead	0,01237	2939
„ Bank	0,0173	2712
„ Knightswood	0,0198	3103
„ Bartons Holm	0,00928	1454
„ Monkland	0,0278	4363
„ Thankerton	0,00495	775
weiche Kohle	0,00495	775

---

6) *Oxalsaures Quecksilberoxyd explodirt.*

Beim Trocknen des Quecksilberoxalats in einem Sandbade (die Temperatur ist nicht angegeben) beobachtete P. Hart (*Chem. News. Vol. II. No.* 31. *p.* 46) eine äusserst heftige Explosion, welche die Trümmer des Gefässes weit umherschleuderte. Die Quantität des Salzes betrug nicht mehr als 2—3 Unzen. Ob sich dabei dasselbe erst zum Oxydulsalze reducirte, welchem man die Zersetzung unter Explosion mehr zuschreibt als dem Oxydsalz, war nicht zu constatiren.

---

7) *Flüchtige Basen der Fäulniss.*

Wenn Fleisch von Thieren oder Fische in einer Tonne der Fäulniss überlassen wird, so dass Luft hinzutritt und die flüchtigen Producte mittelst eines Aspirators durch eine Platinchloridlösung gezogen werden, so bildet sich nach Cr. Calvert (*Chem. News. Vol. II. No.* 35. *p.* 88) ein gelber Niederschlag, der bemerkenswerthe unbekannte Basen enthält. Diese bestehen aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel (11 p.C.) und Phosphor (6 p.C.) und haben, wenn man sie durch Kalilauge oder Erhitzen aus dem Platinsalze austreibt, den fürchterlichen Geruch der Fäulniss. Der Verf. hat sich davon überzeugt, dass Phosphor und Schwefel nicht in Gestalt ihrer Wasserstoffverbindungen bei der Fäulniss frei werden, sondern zu den Elementen der Base gehören. Weitere Mittheilungen behält er sich vor.

---

8) *Ueber das Kreosot.*

Die Beobachtung, welche Fairlie über die Erniedrigung des Siedepunkts des Kresylhydrats bei der Destillation machte (s. dies. Journ. LXIII, 294), wofür er den Grund in der Entstehung von Phenylhydrat zu finden glaubt, haben auch Gladstone und Dale gemacht (*Chem. News. Vol. II. No.* 36. *p.* 18), als sie Kresylhydrat durch Chlorcalcium trocknen wollten. Nach langer Zeit war die ursprünglich farblose Flüssigkeit dunkel weinroth geworden, das Salz zerflossen und ihr Siedepunkt von 200—210° auf 190—200° herabgesunken. Bei der Destillation blieb eine schwarze klebrige Materie als Retortenrückstand. Ein gleiches Ergebniss zeigte sich bei der Behandlung des Kreosots mit Chlorzink.

Die Verf. empfehlen es als eine zweckmässige Methode, um aus käuflichem Kreosot krystallisirtes Phenylhydrat zu erhalten, dasselbe mit Chlorcalcium ein paar

Tage hinzustellen und es dann in einer Frostmischung abzukühlen.

---

9) *Der Glossecolit Shepard's*

ist von Pisani (*Compt. rend. LII*, 310) untersucht worden. Das Mineral, welches dem Halloysit nahe steht, findet sich zu Dade, Georgia (V. St.). Das Mineral ist unschmelzbar vor dem Löthrohre und giebt ein schönes Blau mit salpetersaurem Kobalt. Schwefelsäure greift es in der Wärme an. Es besteht aus:

Kieselsäure	40,4
Thonerde	37,8
Talkerde	0,5
Wasser	21,8
	100,0.

---

10) *Fournetit.*

Mène (*Compt. rend. LII*, 310) hat dieses Mineral, welches sich bei Beaujeu (Rhônedep.) findet, wiederholt analysirt und mit seinen früheren Resultaten übereinstimmend gefunden:

Kupfer	32,0
Blei	12,0
Schwefel	23,0
Eisen	3,0
Arsenik	8,0
Antimon	22,0

was die rohe Formel giebt: $\left\{ \begin{array}{l} 3Cu_2S \\ 3Pb_2S_3 \\ PbS \\ FeAs. \end{array} \right.$

---

11) *Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff.*

Nach Herzog (Chem. Centralblatt **1861**. No. 1) geschieht die Prüfung so, dass man das Leuchtgas langsam durch

eine Mischung von 5 Tropfen concentrirter wässriger Bleizuckerlösung mit 60—70 Tropfen einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absoluten Alkohol leitet. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so entsteht alsbald eine Färbung der Flüssigkeit, sodann ein gelblicher, bei längerer Einwirkung des Gases auch wohl bräunlicher Niederschlag. Bei Anwesenheit von Kohlensäure wird der Niederschlag natürlich heller. Die Reaction erklärt sich aus der von Zeise und Debus untersuchten Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Ammoniak und der Erzeugung den zunächst sich bildenden Ammoniakverbindungen entsprechender Bleiverbindungen.

---

12) *Darstellung von reinem Aetzkali.*

F. Schulze (Chem. Centalblatt 1861. No. 1) giebt dazu folgende Vorschrift. Man füllt einen kupfernen Tiegel mit einem Gemenge reinen Salpeters und der dreifachen Gewichtsmenge reinen Eisenoxydes (aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt). Durch den in der Mitte durchbohrten Tiegeldeckel führt ein kupfernes Rohr bis auf den Boden des Tiegels. Während der Tiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt ist (bei 60—80 Grm. Salpeter reichen 2 Bunsen'sche Gasbrenner dazu hin), treibt man aus einem Gasometer Wasserstoffgas, welches einige U-Röhren mit reinigendem Gemisch passirt hat, durch das Rohr in den Tiegel. Die Salpetersäure wird leicht zersetzt, das Kali findet man nach beendigtem Versuche an Eisenoxyd gebunden, von welchem es durch Wasser getrennt wird. Es werden etwa 5 At. Wasserstoff auf 1 At. Kali consumirt.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1861. № 2.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum 1½ Ngr.

Bei Schmorl & von Seefeld in Hannover erschien:

Experimental-Physik. Ein Leitfaden bei Vorträgen von Dr. **G.** von **Quintus** (Icilius), Lehrer an der polytechnischen Schule zu Hannover. Zweite unveränderte Ausgabe. 45 Bogen, gr. 8⁰. geh.

Preis: 3 Thlr.

Bei Gelegenheit dieser Ausgabe erlauben wir uns, auf die nachfolgend kurz angeführten früheren Urtheile der Presse hinzuweisen:

Grunert's Archiv der Mathematik u. Physik. XXV. Theil. 3. Heft.

„Wir können es uns zu unserer besonderen Freude nicht versagen, als eine im höchsten Grade rühmliche Eigenthümlichkeit des vorliegenden Werkes die völlig mathematische Fassung und Haltung desselben hervorzuheben, welche es sich überall angelegen sein lässt, dem Lehrlinge eine wahrhaft gründliche Einsicht in den behandelten Gegenstand zu verschaffen, welche bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft unbedingt nur auf mathemathischem Wege zu erlangen ist, so dass sich unser Lehrbuch nicht, wie leider viele andere, theilweise noch sehr beliebte physikalische Lehrbücher, mit der blossen Angabe von Resultaten ohne allen Beweis und der Erläuterung derselben durch möglichst schöne Bilder! begnügt, ein als der wahren Wissenschaft von uns schon oft als ganz unwürdig bezeichneter Weg, der auch den wirklichen Zwecken des physikalischen Unterrichts keineswegs förderlich ist, sondern denselben geradezu hindernd entgegen tritt. Um so mehr haben wir uns daher gefreut, hier wieder ein — natürlich ohne das Experiment im Geringsten zu vernachlässigen und seine Wichtigkeit zu verkennen — so ganz mathematisch gehaltenes Lehrbuch der Physik vor Augen zu haben, wünschen auch den Schülern der polytechnischen Schule Glück, einen so gründlichen Unterricht auf solchem Wege geniessen zu können" etc.

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften von **Giebel & Heintz. 1856. Febr.**

„Zunächst als Leitfaden zur Repetition für die Schüler der polytechnischen Schule bestimmt, unterscheidet sich dieser Leitfaden auf den ersten Blick von den bekannten dadurch, dass Abbildungen von Apparaten fehlen und Figuren nur so viele gegeben sind, als zum Verständniss der mathematischen Entwickelungen unumgänglich sind. Dafür findet man zahlreichere und strengere mathematische Ableitungen als in den bisherigen Lehrbüchern, welche sich wie die Darstellung überhaupt durch Klarheit und Verständlichkeit empfehlen. Von der Anwendung der Differenzial- und Integralrechnung ist indess dabei abgesehen worden. Wo also die Kenntniss der Apparate schon anderweitig gewonnen ist oder es werden kann, mag dieser Leitfaden mit Recht empfohlen werden. — *w* —

Jahresbericht der Medicin 1856. Bd. I. (Bericht vom Professor A. Fick.):

„Das Lehrbuch der Physik von *Quintus Icilius* beschränkt sich absichtlich auf eine populäre Auseinandersetzung der *Theorien* und schliesst experimentelles Detail und Anwendungen aus. Durch Strenge,

Kürze und Leichtfasslichkeit gleich ausgezeichnet ist es das beste in seiner Art und dürfte gerade dem medicinischen Publikum ganz besonders empfohlen werden."

Zeitschrift für Mathematik und Physik von **Schlömilch & Witzschel. I. Jahrg. 1. Heft.**

Herr Dr. B. Witzschel widmet dem Werke eine sehr eingehende Besprechung, aus welcher wir hier nur wenige Zeilen anführen:

„Das Buch gehört ohne Zweifel zu den besseren Werken dieser Art und hat, gegen viele andere gehalten, Vorzüge, die es einer allgemeineren Aufmerksamkeit und Empfehlung nicht unwürdig machen. Selbstverständlich müssen bei Beurtheilung dieses Leitfadens die Verhältnisse der Schule, an welcher der Verfasser wirkt, sowie der allgemeine Standpunkt der Schüler, für welche das Buch bestimmt ist, mit ins Auge gefasst werden. In Betreff dessen bemerkt der Verfasser, dass sein Bestreben vorzüglich darauf gerichtet gewesen sei: „die physikalischen Lehren in ihrem Zusammenhange darzustellen und den Schülern eine Einsicht in die Methoden zu geben, nach welchen experimentelle Untersuchungen anzustellen sind" — oder, wie Refeeent nach der vorliegenden Ausführung die Absicht des Verfassers bezeichnen möchte, die Schüler in den Geist und das rein Wissenschaftliche des Experiments und der Beobachtung einzuführen u. s. w.

Zeitschrift für die österr. Gymnasien. 1856. 10. Heft.

„So bildet jeder Abschnitt ein getreues Bild von dem heutigen Zustande unserer Erkenntniss. Der Lernende wird mit sicherer Hand von Thatsache zu Thatsache, von Folgerung zu Folgerung, von Gesetz zu Gesetz geführt; überall ist seine Selbsthätigkeit lebendig erhalten, überall durch die Strenge der Methode Sicherheit und Klarheit geboten; die Hilfsmittel des Experimentes und der mathematischen Ableitung gehen Hand in Hand, um das Gebäude des Wissens aufzuführen, um das Fragliche zu umgrenzen, das Gewisse vom Wahrscheinlichen zu trennen; von der Betrachtung des Einzelfalles wird zur theoretischen Einsicht geführt und die Wissbegierde findet Befriedigung, die Lust zur Forschung Anregung und Leitung. Wenn Ref. schliesslich noch den Wunsch ausdrückt, dass bei einer nächsten Auflage stellenweise für grössere Sorgfalt der Sprache gesorgt werde, uud dass vor Allem die Angabe der wichtigsten Quellen an den betreffenden Stellen nicht fehlen möge (da Literaturkenntniss neben der Kenntniss der Thatsachen geweckt und gefördert werden soll), so darf er seine Besprechung mit der Ueberzeugung schliessen, mit Offenheit nach bestem Wissen ein treffliches Werk allen Fachgenossen empfohlen zu haben."

Druck von G. W. Vollrath in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1861. № 3.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum $1\frac{1}{2}$ Ngr.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1861. № 4.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum $1^1/_2$ Ngr.

Druck von G. W. Vollrath in Leipzig.

Literarischer Anzeiger.

1861. № 5.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther* beigeheftet. — Die Insertionsgebühren betragen für die Zeile aus Petite oder deren Raum $1^1/_2$ Ngr.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

asser-Maschinen



Selbst-Entwickler mit Korkmaschine.

i k



